

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 279 686 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.01.2003 Patentblatt 2003/05

(51) Int Cl.7: C08G 18/38

(21) Anmeldenummer: 02090244.1

(22) Anmeldetag: 11.07.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Burger, Martin Dr.
4020 Linz (AT)
- Arnold, Manfred Prof. Dr.
06667 Leissling (DE)
- Frank, Willy Dr.
06246 Bad Lauchstädt (DE)

(30) Priorität: 26.07.2001 DE 10136321

(71) Anmelder: Agrolinz Melamin GmbH
A-4021 Linz (AT)

(74) Vertreter: Wablat, Wolfgang, Dr.Dr.
Patentanwalt,
Potsdamer Chaussee 48
14129 Berlin (DE)

(72) Erfinder:
• Rätzsch, Manfred Prof. Dr.
4062 Wilhering (AT)

(54) Polymere aus Triazinderivaten

(57) Polymere aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit verbesserter Zähigkeit und hoher Flammwidrigkeit und Festigkeit aus

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

- A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen
- A2) 80 bis 90 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

- B1) multifunktionellen Isocyanaten und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen oder
- B2) aliphatischen und/oder aromatischen mehrbasischen Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäurechloriden bzw. Carbonsäureanhydriden, oder
- B3) aliphatischen bzw. aromatischen Di- und/oder Triglycidylverbindungen, und gegebenenfalls

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

- C1) aliphatischen und/oder aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder
- C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder
- C3) C₁-C₈-aliphatischen Aldehyden,

werden durch ein Schmelzverfahren in kontinuierlichen Knetern bei 160 bis 280°C oder ein Rührreaktorverfahren bei 50 bis 150°C und Drücken von 1 bis 15 bar hergestellt.

Die Polymere aus Triazinderivaten sind zur Herstellung von nichtvernetzten oder vernetzten Press- bzw. Spritzgusserzeugnissen, Folien, Fasern, Rohren, Platten, Hohlkörpern, Mikrokapseln, Schaumstoffen, Beschichtungen, Schichtpressstoffen oder imprägnierten flächigen Trägermaterialien geeignet.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Polymere aus Triazinderivaten zur Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen, die eine verbesserte Zähigkeit und hohe Flammwidrigkeit und Festigkeit besitzen, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Polymere aus Triazinderivaten wie Melamin-Formaldehyd-Harze [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131], Benzoguanamin-Formaldehyd-Harze [Duroplaste, Kunststoff-Handbuch Bd. 10, 994-997, Carl Hanser-Verlag München 1988], Polytriazinether oder Polyaminotriazine [Bjuller, K., Teplo- i Termostoikie Polimery, S. 565-585, Moskva, Khimia 1984] sind bekannt. Von Nachteil bei diesen Polymeren aus Triazinderivaten ist die geringe Zähigkeit daraus hergestellter Halbzeuge und Formstoffe.

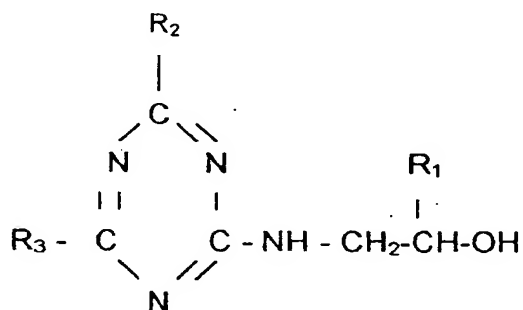
[0003] Weiterhin bekannt sind Melamin-Propylenoxid-Blockcopolymere (DE 21 18 868) und Blockcopolymere aus N,N'-Hydroxyethylmelaminen oder N,N'-Hydroxyarylmelaminen mit Ethylenoxid und Propylenoxid (US 4 356 304). Der Nachteil dieser Blockcopolymeren besteht darin, dass die Produkte auf Grund der Länge der Polyalkylenoxidsequenzen im Blockcopolymer und von nichtgebundenem Polyalkylenoxid als Nebenprodukt bei der Verarbeitung Halbzeuge und Formstoffe mit herabgesetzte Flammwidrigkeit und Festigkeit ergeben, obwohl gute Zähigkeitseigenschaften erzielt werden.

[0004] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind Polymere aus Triazinderivaten zur Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen, die eine verbesserte Zähigkeit und hohe Flammwidrigkeit und Festigkeit besitzen, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

[0005] Die Aufgabe wurde erfindungsgemäss durch Polymere auf Basis von

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen der Formel



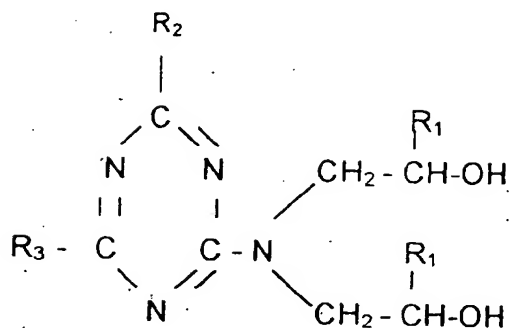
$R_1 =$ H oder C_1 - C_4 - Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; C_1 - C_4 - Alkyl; $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; C_1 - C_4 - Alkyl; $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylaminogruppen 1 bis 3 beträgt,
und

A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel



R₁ = H oder C₁-C₄ - Alkyl

R₂ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -N(CH₂-CHR₁-OH)₂, -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

R₃ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -N(CH₂-CHR₁-OH)₂, -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel R (N = C = O)_x, wobei R = C₄ - C₁₈-Alkyl, C₅ - C₈-Cycloalkyl und/oder C₆ - C₁₅ -Aryl und x = 2; 3; 4 bedeuten, und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000, oder

B2) aliphatischen C₂-C₃₆-Dicarbonsäuren, -Dicarbonsäureestern bzw. -Dicarbonsäurechloriden, aliphatischen C₄-C₆-Dicarbonsäureanhydriden und/oder aromatischen mehrbasischen C₈-C₂₃-Carbonsäuren, -Carbonsäureestern, -Carbonsäurechloriden bzw. -Carbonsäureanhydriden, oder

B3) aliphatischen C₈-C₂₅ - bzw. aromatischen C₁₂-C₂₈ - Di- und/oder Triglycidylverbindungen,

und gegebenenfalls

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

C1) C₂ - C₁₈-aliphatischen -, C₅ - C₈-cycloaliphatischen und/oder C₆ - C₁₅-aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder

C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder

C3) C₁-C₈-aliphatischen Aldehyden,

gelöst.

[0006] Bevorzugt sind die Polymere aus Triazinderivaten Prepolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000, vernetzte duroplastische Polymere oder thermoplastische Polymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8 x 10³ bis 10⁷.

[0007] Die die Basis für die Polymere aus Triazinderivaten bildenden Triazinderivatmischungen A) enthalten bevorzugt

A1) Hydroxyalkylaminogruppen substituiertem Triazin mit einem Molverhältnis Triazin/Hydroxyalkylaminogruppen 1 : 1 bis 1 : 2,5, und

A2) Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen und Hydroxyalkylaminogruppen substituiertem Triazin mit einem Molverhältnis Triazin/Hydroxyalkylgruppen 1 : 2,5 bis 1 : 5,5.

[0008] Beispiele für weitere geeignete Triazinderivate als Basis für die Polymere aus Triazinderivaten sind Amino- C_1 - C_{12} -alkylgruppen substituierte Melamine, Diaminomethyltriazine wie 2,4-Di(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin oder Diaminophenyltriazine, veretherte Methylolmelamine, Ammelin, Ammelid, Melem, Melon, Melam, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Methoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin, die durch Hydroxyalkylgruppen substituiert sind.

[0009] Neben den Triazinderivaten bilden die Basis für die Polymere aus Triazinderivaten multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel $R(N=C=O)_x$, wobei $R = C_4 - C_{18}$ -Alkyl, $C_5 - C_8$ -Cycloalkyl und/oder $C_6 - C_{15}$ -Aryl und $x = 2; 3; 4$ bedeuten, und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000, oder

B2) aliphatischen C_2 - C_{36} -Dicarbonsäuren, -Dicarbonsäureestern bzw. -Dicarbonsäurechloriden, aliphatischen C_4 - C_6 -Dicarbonsäureanhydriden und/oder aromatischen mehrbasischen C_8 - C_{23} -Carbonsäuren, -Carbonsäureestern, -Carbonsäurechloriden bzw. -Carbonsäureanhydriden, oder

B3) aliphatischen C_8 - C_{25} - bzw. aromatischen C_{12} - C_{28} - Di- und/oder Triglycidylverbindungen,

[0010] Als Isocyanate B1) werden Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Toluylendiisocyanat und/oder Diphenylmethan-diisocyanat bevorzugt.

[0011] Beispiele für weitere geeignete Isocyanate B1) als Basis für die Polymere aus Triazinderivaten sind Penta-methylen-diisocyanat, Phenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Triphenylmethan-triisocyanat und Vinylphenyl-diisocyanat sowie Polyethylenglycole oder Polypropylenglycole mit Isocyanat-Endgruppen.

[0012] Beispiele für geeignete aliphatische C_2 - C_{36} -Dicarbonsäuren als Komponente B2) für die Polymere aus Triazinderivaten sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Tetradecandicarbonsäure, Maleinsäure und C_{24} - C_{36} -Dimersäuren.

[0013] Beispiele für geeignete aliphatische C_2 - C_{36} -Dicarbonsäureester als Komponente B2) für die Polymere aus Triazinderivaten sind Adipinsäurediethylester, Tetradecandicarbonsäurediethylester und Maleinsäuredimethylester.

[0014] Bevorzugte Dicarbonsäureanhydride B2) als bifunktionelle Verbindungen B) sind Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und/oder Norbornendicarbonsäureanhydrid.

[0015] Beispiele für weitere geeignete Dicarbonsäureanhydride sind Allylsuccinsäureanhydrid, Bicyclooctendicarbonsäureanhydrid, Carbomethoxymaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Cyclohexendicarbonsäureanhydrid, Dodecencylbernsteinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Pyromellithsäureanhydrid.

[0016] Beispiele für geeignete aromatische mehrbasische C_8 - C_{23} -Carbonsäuren als Komponente B2) für die Polymere aus Triazinderivaten sind Phthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure und Pyromellithsäure.

[0017] Beispiele für geeignete aromatische mehrbasische C_8 - C_{23} -Carbonsäureester als Komponente B2) für die Polymere aus Triazinderivaten sind Phthalsäurediethylester, Terephthalsäurediethylester und Trimellithsäuretrimethylester.

[0018] Beispiele für geeignete aliphatische C_8 - C_{25} - bzw. aromatische C_{12} - C_{28} - Di- und/oder Triglycidylverbindungen als Komponente B3) für die Polymere aus Triazinderivaten sind Ethylenglycoldiglycidether, Glycerintriglycidether, Octandiol diglycidether, Hydrochinondiglycidether und Diphenylolpropandiglycidether.

[0019] Die Basis für die Polymere aus Triazinderivaten können gegebenenfalls weitere funktionelle Verbindungen, bestehend aus

C1) $C_2 - C_{18}$ -aliphatischen -, $C_5 - C_8$ -cycloaliphatischen und/oder $C_6 - C_{15}$ -aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder

C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder

C3) C_1 - C_8 -aliphatischen Aldehyden, bilden.

[0020] Beispiele für geeignete $C_2 - C_{18}$ -aliphatische Dihydroxyverbindungen als Komponente C1) sind Ethylenglycol, Ethylhexandiol und Octadecandiol.

[0021] Beispiele für geeignete $C_5 - C_8$ -cycloaliphatische Dihydroxyverbindungen als Komponente C1) sind Dihydroxycyclopentan, Dihydroxycyclohexan und Dihydroxyethylcyclohexan.

[0022] Beispiele für geeignete $C_6 - C_{15}$ -aromatischen Dihydroxyverbindungen als Komponente C1) sind Hydrochinon, Diphenylolpropan und Dihydroxydiphenyloxid.

[0023] Beispiele für geeignete Polyalkylenglycole mit Molmassen von 200 bis 6000 als Komponente C2) für die Polymere aus Triazinderivaten sind Polyethylenglycol und Polypropylenglycol.

[0024] Beispiele für geeignete C_1 - C_8 -aliphatische Aldehyde als Komponente C2) für die Polymere aus Triazinderivaten sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfural und Glyoxal.

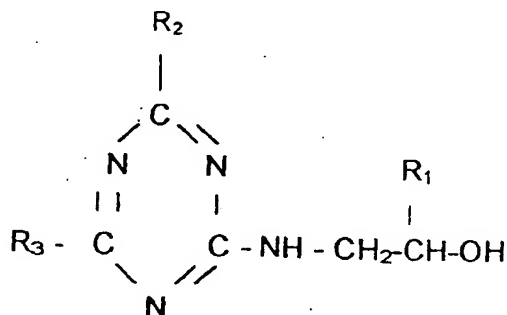
[0025] Die Polymere aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit hoher Flammwidrigkeit, Zähigkeit und

Festigkeit können nach einem Schmelzverfahren in kontinuierlichen Knetern oder in flüssiger Phase nach einem Rührreaktorverfahren hergestellt werden.

[0026] Beim Schmelzverfahren zur Herstellung von Polymeren aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit verbesserter Zähigkeit und hoher Flammwidrigkeit und Festigkeit werden erfindungsgemäss in kontinuierlichen Knetern Mischungen aus

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen der Formel



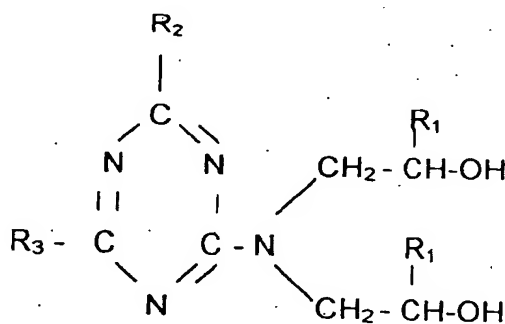
$R_1 =$ H oder C_1-C_4 - Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; C_1-C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(R_1)-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; C_1-C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(R_1)-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylaminogruppen 1 bis 3 beträgt,
und

A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel



$R_1 =$ H oder C_1-C_4 - Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; C_1-C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(R_1)-OH$; $-N[CH_2-CH(R_1)-OH]_2$, $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; C_1-C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(R_1)-OH$; $-N[CH_2-CH(R_1)-OH]_2$, $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel $\text{R}(\text{N}=\text{C}=\text{O})_x$, wobei $\text{R} = \text{C}_4 - \text{C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_5 - \text{C}_8$ -Cycloalkyl und/oder $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ -Aryl und $x = 2; 3; 4$ bedeuten, und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000, oder

B2) aliphatischen $\text{C}_2 - \text{C}_{36}$ -Dicarbonsäuren, -Dicarbonsäureestern bzw. -Dicarbonsäurechloriden, aliphatischen $\text{C}_4 - \text{C}_6$ -Dicarbonsäureanhydriden und/oder aromatischen mehrbasischen $\text{C}_8 - \text{C}_{23}$ -Carbonsäuren, -Carbonsäureestern, -Carbonsäurechloriden bzw. -Carbonsäureanhydriden, oder

B3) aliphatischen $\text{C}_8 - \text{C}_{25}$ - bzw. aromatischen $\text{C}_{12} - \text{C}_{28}$ - Di- und/oder Triglycidylverbindungen,

und gegebenenfalls

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

C1) $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ -aliphatischen -, $\text{C}_5 - \text{C}_8$ -cycloaliphatischen und/oder $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ -aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder

C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder

C3) $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -aliphatischen Aldehyden,

bei Temperaturen von 160 bis 280°C aufgeschmolzen, bei einer Verweilzeit von 5 bis 20 min umgesetzt, vacuumentgast, ausgetragen und granuliert, oder, gegebenenfalls unter Zusatz saurer Katalysatoren, durch ein Formwerkzeug ausgetragen und als Profil, Rohr oder Platte ausgeformt, wobei die bifunktionellen Verbindungen B) und die weiteren funktionellen Verbindungen C) mit den Gemischen A) vor der Dosierung in den kontinuierlichen Knetter vorgemischt werden können oder die bifunktionellen Verbindungen B) und die weiteren funktionellen Verbindungen C) nach Aufschmelzen der Gemische A) in die Schmelze von A) in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden.

[0027] Die eingesetzten kontinuierlichen Knetter sind bevorzugt Doppelschneckenextruder mit L/D 32 bis 48 oder Einschneckenextruder mit Plungerschnecke.

[0028] Für die Herstellung von Triazin-Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 sind Schmelzetemperaturen von 160 bis 220°C und ein Molverhältnis Triazinderivate A)/mehrfunktionelle Verbindungen B) bzw. Triazinderivate A) + weitere funktionelle Verbindungen C) / mehrfunktionelle Verbindungen B) von 1,05 bis 1,30 erforderlich. Dieses Herstellungsverfahren ist insbesondere für Formmassen geeignet, wobei die Rezepturierung der Formmassen (Homogenisierung mit Füll- und/oder Verstärkerstoffen und Härtern) in einem nachgeordneten Verfahrensschritt oder durch Dosierung und Homogenisierung der Rezepturkomponenten in den kontinuierlichen Knetter vor dem Produktaustrag erfolgen kann.

[0029] Die Herstellung thermoplastischer Polymerer mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8×10^3 bis 10^7 aus Triazin-derivaten erfordert Schmelzetemperaturen von 220 bis 280°C. Als Triazinderivate werden Produkte eingesetzt, bei denen die Zahl der Hydroxyalkylsubstituenten im Triazinderivat im Mittel 0,96 bis 1,04 beträgt. Bei der Schmelzereaktion muss ein Molverhältnis Triazinderivate A) / bifunktionelle Verbindungen B) bzw. Triazinderivate A) + weitere funktionelle Verbindungen C) / bifunktionelle Verbindungen B) von 0,98 bis 1,02 eingestellt werden und eine sorgfältige Vacuumentgasung der Produkte erfolgen.

[0030] Für die Direktherstellung von vernetzten duroplastischen Profilen, Rohren oder Platten aus Triazin-Polymeren wird wie bei der Herstellung von Prepolymeren bei Schmelzetemperaturen von 160 bis 220°C und zunächst bei einem Molverhältnis Triazinderivate A)/mehrfunktionelle Verbindungen B) bzw. Triazinderivate A) + weitere funktionelle Verbindungen C) / mehrfunktionelle Verbindungen B) von 1,05 bis 1,30 gearbeitet. Zusätzlich werden jedoch in eine nachgeordnete Reaktionszone im kontinuierlichen Knetter vor dem Formwerkzeug weitere Anteile an multifunktionellen Verbindungen B) dosiert, so dass sich in der Reaktionszone vor dem Formwerkzeug ein Molverhältnis Triazinderivate A) / mehrfunktionelle Verbindungen B) bzw. Triazinderivate A) + weitere funktionelle Verbindungen C) / mehrfunktionelle Verbindungen B) von 0,75 bis 0,95 einstellt.

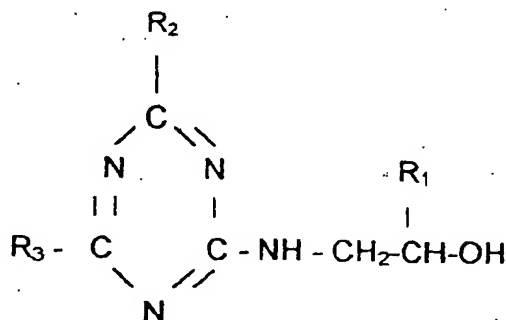
[0031] Eine zweite Variante der Direktherstellung von vernetzten duroplastischen Profilen, Rohren oder Platten aus Triazin-Polymeren besteht darin, dass bei der Herstellung von Prepolymeren als weitere funktionelle Verbindungen C) aliphatische Aldehyde eingesetzt werden und ein Molverhältnis Triazinderivate A) / mehrfunktionelle Verbindungen B) /aliphatische Aldehyde C) von 1 : 1 : 1 bis 1 : 1 : 3 eingestellt wird und in eine nachgeordnete Reaktionszone im kontinuierlichen Knetter vor dem Formwerkzeug saure Katalysatoren wie Ammoniumperoxidisulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Methylammoniumphthalat oder Diethylphosphat zudosiert werden.

[0032] Beim Rührreaktorverfahren zur Herstellung von Polymeren aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit verbesserter Zähigkeit und hoher Flammwidrigkeit und Festigkeit werden erfindungsgemäss in Rührreaktoren mit Bodenablass, gegebenenfalls Azeotropabscheider und Kondensator, Dispersionen in $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ -Kohlenwasserstoffen

und/oder C₃-C₁₂-Ketonen oder Lösungen in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und/oder Dimethylacetamid mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 70 Masse% aus

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen der Formel



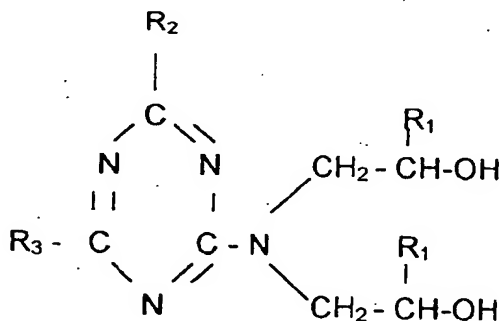
R₁ = H oder C₁-C₄ - Alkyl

R₂ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

R₃ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylaminogruppen 1 bis 3 beträgt,
und

A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel



R₁ = H oder C₁-C₄ - Alkyl

R₂ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -N[CH₂-CHR₁-OH]₂, -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

R₃ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -N[CH₂-CHR₁-OH]₂, -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

B) 5 bis 40 Masse% mehrfunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel R (N = C = O)_x, wobei R = C₄ - C₁₈-Alkyl, C₅ - C₈-Cycloalkyl und/oder C₆ - C₁₅-Aryl

und x = 2; 3; 4 bedeuten, und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000, oder

B2) aliphatischen C₂-C₃₆-Dicarbonsäuren, -Dicarbonsäureestern bzw. -Dicarbonsäurechloriden, aliphatischen C₄-C₆-Dicarbonsäureanhydriden und/oder aromatischen mehrbasischen C₈-C₂₃-Carbonsäuren, -Carbonsäureestern, -Carbonsäurechloriden bzw. -Carbonsäureanhydriden, oder

B3) aliphatischen C₈-C₂₅ - bzw. aromatischen C₁₂-C₂₈ - Di- und/oder Triglycidylverbindungen,

und gegebenenfalls

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

C1) C₂-C₁₈-aliphatischen -, C₅-C₈-cycloaliphatischen und/oder C₆-C₁₅-aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder

C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder

C3) C₁-C₈-aliphatischen Aldehyden,

bei Temperaturen von 50 bis 150°C, Drücken von 1 bis 15 bar und Verweilzeiten von 40 min bis 12 Std. homogenisiert und umgesetzt, und, gegebenenfalls nach destillativer Einengung, die polymeren Reaktionsprodukte ausgetragen und durch Sprühtrocknung oder nach Filtration getrocknet, und die Umsetzung wird gegebenenfalls in einer zweiten Reaktionsstufe nach Aufschmelzen im kontinuierlichen Knetter bei Temperaturen von 160 bis 280°C weitergeführt, und die Reaktionsprodukte werden entgast, ausgetragen und granuliert, wobei in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Reaktivität der Reaktanden die bifunktionellen Verbindungen B) und die weiteren funktionellen Verbindungen C) vollständig oder portionsweise bzw. kontinuierlich den Gemischen A) im Rührreaktor zugesetzt werden.

[0033] Geeignete C₅-C₁₂-Kohlenwasserstoffe, die beim Rührreaktorverfahren zur Herstellung von Polymeren aus Triazinderivaten eingesetzt werden können, sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Heptan oder Dodecan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan oder Cyclohexan oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzen, Toluol oder Xylen.

[0034] Geeignete C₃-C₁₂-Ketone, die beim Rührreaktorverfahren zur Herstellung von Polymeren aus Triazinderivaten eingesetzt werden können, sind Aceton, Methyläthylketon, Isopropyläthylhexylketon oder Isobutylmethylketon.

[0035] Die Molverhältnisse Triazinderivate A)/mehrfunktionelle Verbindungen B) bzw. Triazinderivate A) + weitere funktionelle Verbindungen C) / mehrfunktionelle Verbindungen B) für die Herstellung von Triazin-Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 und für die Herstellung der thermoplastischen Polymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8×10^3 bis 10^7 beim Rührreaktorverfahren entsprechen denen beim Schmelzverfahren.

[0036] Bei der Herstellung der thermoplastischen Polymeren aus Triazinderivaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8×10^3 bis 10^7 ist es von Vorteil, nach der Umsetzung im Rührreaktor die Umsetzung in der zweiten Verfahrensstufe in der Schmelze fortzuführen, wenn hohe Molmassen erzielt werden sollen.

[0037] Die Polymere aus Triazinderivaten sind bevorzugt zur Herstellung von nichtvernetzten oder vernetzten Press- bzw. Spritzgusserzeugnissen für Anwendungen in der Elektrotechnik und Elektronik, zur Herstellung von Folien und Fasern, insbesondere für Filtermaterialien und nichtbrennbare Textilien, von Rohren, Platten und Hohlkörpern, von Feststoffen oder Flüssigkeiten enthaltenden Mikrokapseln für fotoempfindliche und druckempfindliche Foto- und Kopierpapiere sowie in der Pharmazie und Agrochemie; von Schaumstoffen zur Wärme- und Schalldämmung im Bauwesen und in der Fahrzeugindustrie, von Beschichtungen, insbesondere als Einbrennlackierungen in der Fahrzeug- und Geräteindustrie sowie für kratzfeste Holzlackierungen, von Schichtpressstoffen für Anwendungen im Bauwesen und in der Möbelindustrie und von imprägnierten flächigen Trägermaterialien, insbesondere in Form von imprägnierten flächigen Trägermaterialien in der Textilindustrie und Papierindustrie, geeignet.

[0038] Bevorzugte flächige Trägermaterialien, die in den Verbunden mit Polymeren aus Triazinderivaten enthalten sein können, sind Papier, Pappe, Holzzeugnisse, Holzspanplatten, Holzspanplatten, Textilvliese, Textilgewebe, Kunststofffolien, Kunststoffplatten, flächige Kunststoffteile, Metallfolien oder flächige Metallteile wie Karosserieteile im Automobilbereich oder Abdeckungen im Geräte- und Maschinenbau.

[0039] Gegenüber Halbzeugen und Formstoffen aus üblichen Triazinpolymeren wie Melaminharzen oder Guanaminharzen besitzen die Halbzeuge und Formstoffe aus den erfindungsgemässen Polymeren aus Triazinderivaten eine verbesserter Zähigkeit und hohe Flammwidrigkeit und Festigkeit sowie bei der thermischen Nachverformung der Erzeugnisse eine verbesserte Resistenz gegenüber Rissbildung, ohne dass ein deutlichem Abfall der Festigkeit erfolgt.

[0040] Die Rezepturierung der Formmassen zur Herstellung der Presse- und Spritzgussteile oder Profile aus den erfindungsgemässen Polymeren aus Triazinderivaten in Form von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 kann insbesondere durch Trockenimprägnierung erfolgen. Beim Trockenimprägnierungsverfahren werden die Prepolymere aus Triazinderivaten in Form von Pulvern bzw. Granulaten mit Füllstoffen wie Holzmehl oder Gesteinsmehl und üblichen Zusatzstoffen wie Härtern, Gleitmitteln und Pigmenten trocken vorgemischt und auf Walzwerken oder kontinuierlichen Knetern homogenisiert. Bevorzugte Verarbeitungstemperaturen liegen bei der Herstel-

lung von Pressteilen bei 140°C bis 190°C und bei der Herstellung von Spritzgussteilen bei 155°C bis 200°C. Die Pressteile, Spritzgussteile oder Profile aus den erfindungsgemässen Prepolymeren aus Triazinderivaten besitzen eine verbesserte Zähigkeit und hohe Flammwidrigkeit und Festigkeit.

[0041] Beispiele für geeignete Härter, die bei der Herstellung der Pressteile, Spritzgussteile oder Profile aus den erfindungsgemässen Polymeren von Triazinderivaten in Form von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 eingesetzt werden können, sind:

- saure Katalysatoren wie Ammoniumperoxidisulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Methylammoniumphthalat oder Diethylphosphat,
- Polyisocyanate wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, Phenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Triphenylmethantriisocyanat,
- Polycarbonsäureanhydride wie Bemsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Dodecencylbemsteinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Pyromellithsäureanhydrid.

[0042] Die Herstellung von Spritzgusserzeugnissen, Folien, Fasern, Rohren, Platten oder Hohlkörpern aus den erfindungsgemässen thermoplastischen Polymeren aus Triazinderivaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8×10^3 bis 10^7 kann auf üblichen Thermoplast-Verarbeitungsmaschinen bei Verarbeitungstemperaturen von 220 bis 300°C erfolgen. Für die Herstellung von Spritzgusserzeugnissen und Fasern sind Polymere aus Triazinderivaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8×10^3 bis 10^5 geeignet, für die Herstellung von Folien, Rohren, Platten oder Hohlkörpern eignen sich Polymere aus Triazinderivaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 5×10^4 bis 10^7 .

[0043] Bei der thermoplastischen Verarbeitung der erfindungsgemässen thermoplastischen Polymeren aus Triazinderivaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8×10^3 bis 10^7 können als Hilfsstoffe 0,01 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren und/oder 0,01 bis 5 Masse% Verarbeitungshilfsmittel, jeweils bezogen auf die eingesetzten Polymere aus Triazinderivaten, zugesetzt werden.

[0044] Geeignete Stabilisatoren sind bevorzugt Mischungen aus 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6 Masse% 3-Arylbenzofuranonen, 0,01 bis 0,6 Masse% Verarbeitungstabilisatoren auf Basis von Phosphiten, 0,01 bis 0,6 Masse% Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Thioäthern und/oder 0,01 bis 0,8 Masse% sterisch gehinderten Aminen (HALS).

[0045] Als Verarbeitungshilfsmittel können bei der Verarbeitung der erfindungsgemässen thermoplastischen Polymeren aus Triazinderivaten Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse zugesetzt werden.

[0046] Die Spritzgusserzeugnisse, Folien, Fasern, Rohre, Platten und Hohlkörper aus den erfindungsgemässen thermoplastischen Polymeren aus Triazinderivaten besitzen gegenüber Erzeugnissen aus üblichen Triazinpolymeren wie Melaminharzen oder Guanaminharzen eine verbesserte Zähigkeit und hohe Flammwidrigkeit und Festigkeit.

[0047] Die Herstellung von Mikrokapseln erfolgt durch Eintrag der erfindungsgemässen Polymeren aus Triazinderivaten in Form von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von festen oder flüssigen Kapselkernbildnern, die saure Katalysatoren enthält, und nachfolgende Aushärtung und Sprühtröcknung. Der Einsatz der Kapselkernbildner bei der Herstellung der Mikrokapseln wird durch das Anwendungsgebiet der Mikrokapseln bestimmt. Beispiele für feste Kapselkernbildner sind feindisperse Fotochemikalien, Herbizide, Pestizide, Agrochemikalien, Pharmaceutica, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Katalysatoren, Magnetpartikel und Stabilisatoren. Beispiele für flüssige Kapselkernbildner sind Adhesive, Aromastoffe, Parfüme, Tinten und in Wasser dispergierbare Flüssigkeiten wie Öle.

[0048] Bei der Herstellung von Fasern von Polymeren aus Triazinderivaten ausgehend von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 erfolgt die Faserherstellung aus den hochkonzentrierten Lösungen der Prepolymeren (Feststoffgehalt 35 bis 85 Masse%) durch Zentrifugenspinnen, Fadenziehen, Extrudieren oder Fibrillierungsprozesse, gegebenenfalls nachfolgende Reckung, und Härtung. Beim Extrusionsverfahren wird die Spinnlösung durch eine Düse in eine auf 170 bis 320°C beheizte Atmosphäre (Luft oder Inertgas) gepresst, um die Entfernung der in der Spinnlösung enthaltenen Lösungsmittel und die Härtung der Faser in möglichst kurzer Zeit zu erreichen. Möglich ist ebenfalls die Herstellung von Fäden aus Prepolymeren von Triazinderivaten durch Schmelzspinnen. Die Fasern aus den erfindungsgemässen Polymeren aus Triazinderivaten besitzen gegenüber Fasern aus üblichen Triazinpolymeren wie Melaminharzen oder Guanaminharzen eine verbesserte Elastizität, d.h. eine verbesserte Dehnung bei hoher Festigkeit.

[0049] Die Herstellung der geschlossenzelligen Schaumstoffe oder geschlossenzelligen geschäumten Profile aus Polymeren von Triazinderivaten ausgehend von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 erfolgt durch Eintrag der Prepolymeren in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen und/oder Inertgasen, die saure Katalysatoren enthält, Austrag und nachfolgende Aushärtung.

[0050] Die Herstellung von offenzelligen Schaumstoffen von Polymeren aus Triazinderivaten ausgehend von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 erfolgt durch Eintrag der Prepolymeren in eine wässrige Treibmittelemulsion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Inertgasen und/oder anorganischen Carbonaten, die saure

Katalysatoren enthält, Erwärmung auf die Siede- bzw. Zersetzungstemperatur des Treibmittels und Austrag entweder in Formen und Aushärtung zu offenzelligen Schaumstoffen oder durch ein Formwerkzeug und Aushärtung zu offenzelligen geschäumten Profilen.

[0051] Die geschlossenzelligen bzw. offenzelligen Schaumstoffe aus den erfindungsgemässen Polymeren aus Triazinderivaten besitzen gegenüber Schaumstoffen aus üblichen Triazinpolymeren wie Melaminharzen oder Guanaminharzen eine verbesserte Zähigkeit.

[0052] Bei der Herstellung von Lackharzbeschichtungen aus den erfindungsgemässen Polymeren von Triazinderivaten werden Mischungen aus Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 unter Zusatz von Pigmenten, Härtern und gegebenenfalls Füllstoffen, Stabilisatoren, Lösungsmitteln sowie Filmbildnern vom Typ Alkydharze, Epoxidharze und/oder Phenolharze rezepturiert, auf Trägermaterialien wie Holz aufgebracht und bei Temperaturen unterhalb 80°C ausgehärtet oder auf metallische Trägermaterialien aufgebracht und bei Temperaturen bis 180°C ausgehärtet.

[0053] Bei der Herstellung von Laminaten bzw. Schichtpressstoffen aus den erfindungsgemässen Polymeren von Triazinderivaten werden flächige Trägermaterialien aus organischen oder anorganischen Fasern in Form von Bahnen, Geweben, Matten oder Vliesen mit der wässrigen Lösung bzw. Dispersion von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000, gegebenenfalls unter Zusatz von Schichtsilikaten, beispielsweise in Tränkanlagen imprägniert und in Trockenkanälen bei Temperaturen bis 130°C getrocknet und als Laminat ausgehärtet oder nach Schneiden und gegebenenfalls Einbringen von Zwischenlagen, z.B. aus Holz, Papier oder Pappe, in Mehretagenpressen zu Schichtpressstofftafeln verpresst. Die verbesserte Zähigkeit von Laminaten ist für die thermische Nachverarbeitbarkeit der Lamine bzw. Schichtpressstoffe von Bedeutung, bei denen bei geringen Biegegraden während der thermischen Nachverarbeitung eine Rissbildung ausgeschlossen werden muss.

[0054] Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert :

Beispiel 1

1.1 Herstellung der Triazinderivatmischung

[0055] In einen 20 l Druckreaktor mit Rührer, absteigendem Kühler und Bodenablassventil werden nach dem Spülen mit Inertgas 12 l über Molsieb getrocknetes Dimethylsulfoxid dosiert. Unter intensivem Rühren erfolgt danach die Zugabe von 1,26 kg Melamin, das teilweise gelöst wird. Zu dieser Suspension wird bei Raumtemperatur 300 ml der Katalysatorlösung aus n-Butyllithium in Cyclohexan (1,6 mol/l) zugetropft. Zur Bildung des Lithium-Melamin-Adduktes ist eine Reaktionszeit von 20 min ausreichend. Nachfolgend werden 1,74 kg Propylenoxid in den Druckreaktor dosiert und der Druckreaktor unter Rühren auf 85°C aufgeheizt, wobei sich ein Reaktorinnendruck von 1,2 bar einstellt. Nach 20 min ist das Melamin vollständig gelöst, und nach einer Reaktionszeit von 10 Std. bei 85°C hat sich eine homogene schwach gelblich gefärbte Lösung gebildet, die durch Abdestillation der Hauptmenge des Cyclohexans und Dimethylsulfoxids bei einem Vacuum von 12 mm Hg auf ein Volumen von 6 l eingengt und durch Sprühtrocknung getrocknet wird.

[0056] Die Ausbeute des Gemischs aus Triazinderivaten beträgt, bezogen auf das eingesetzte Propylenoxid, 92%. Die IR-Analyse ergibt für die Anteile der an den Triazinring gebundenen Hydroxypropylgruppen 35 Mol% Hydroxypropylaminogruppen und 65 Mol% Bis(hydroxypropyl)iminogruppen.

1.2 Herstellung des Polymers aus Triazinderivaten

[0057] In einen 20 l Rührreaktor mit Kondensator und Bodenablassventil wird unter Inertgasspülung eine Suspension von 2,0 kg Diphenylmethandiisocyanat in 4,5 kg 4-Methylpentanon-2 dosiert und unter starkem Rühren innerhalb 3 Std. eine Lösung von 3,0 kg des Triazinderivatgemischs nach 1.1 in 3 kg Dimethylsulfoxid zugesetzt.

[0058] Nach einer Reaktionszeit von 4 Std. bei 115°C besitzt das resultierende Polyurethan-Prepolymer mit Triazinsequenzen ein Molmassen-Zahlenmittel (GPC) von 2850.

1.3 Verarbeitung der Lösung des Polyurethan-Prepolymers zu Fasern

[0059] Die Lösung des Polyurethan-Prepolymers in dem Lösungsmittelgemisch 4-Methylpentanon/Dimethylsulfoxid nach 1.2 (Feststoffgehalt 40 Masse%), der 2 Masse% Trimellithsäureanhydrid, bezogen auf das Polyurethanprepolymer, als Härter, zugesetzt wurden, wird in einer Laborspinnanlage aus einem auf 115°C beheizten Vorratsgefäss mittels Spinnpumpe durch eine 10^{er}-Lochdüse (Lochdurchmesser 0,1 mm) in einen Trockenspinnschacht, durch den Luft mit einer Geschwindigkeit von 0,03 m/s und einer Temperatur von 120-125°C eingeblasen wird, bei einem Durchsatz von 2,0 g/min und einer Spinnengeschwindigkeit von 75 m/min zu Fäden mit einem Einzelfadendurchmesser von 37 µm ersponnen, auf Spulen aufgewickelt und durch 1,5 h Behandlung mit Heissluft bei 235°C auskondensiert und vernetzt.

[0060] Die hergestellten Fäden haben eine Reißfestigkeit von 1,6 cN/dtex und eine Bruchdehnung von 34%.

Beispiel 2

2.1 Herstellung der Triazinderivatmischung

[0061] In einen 20 l Druckreaktor mit Rührer, absteigendem Kühler und Bodenablassventil werden nach dem Spülen mit Inertgas 13 l über Molsieb getrocknetes Dimethylsulfoxid dosiert. Unter intensivem Rühren erfolgt danach die Zugabe einer Mischung aus 756 g Melamin, 250 g Acetoguanamin und 29 g Dimethylolmelamindibutylether, die teilweise gelöst wird. Zu dieser Suspension wird bei Raumtemperatur 330 ml der Katalysatorlösung aus Isopropyllithium in Cyclohexan (1,5 mol/l) zugetropft. Zur Bildung des Lithium-Adduktes ist eine Reaktionszeit von 20 min ausreichend. Nachfolgend werden 1,16 kg Propylenoxid in den Druckreaktor dosiert und der Druckreaktor unter Rühren auf 85°C aufgeheizt, wobei sich ein Reaktorinnendruck von 1,2 bar einstellt. Nach 15 min ist die Mischung aus Melamin, Acetoguanamin und Dimethylolmelamindibutylether vollständig gelöst, und nach einer Reaktionszeit von 12 Std. bei 85°C hat sich eine homogene schwach gelblich gefärbte Lösung gebildet, die durch Abdestillation der Hauptmenge des Dimethylsulfoxids und Cyclohexans bei einem Vacuum von 12 mm Hg auf ein Volumen von 5 l eingengt und durch Sprühtrocknung getrocknet wird.

[0062] Die Ausbeute des Gemischs aus Triazinderivaten beträgt, bezogen auf das eingesetzte Propylenoxid, 96%. Die IR-Analyse ergibt für die Anteile der an den Triazinring gebundenen Hydroxypropylgruppen 41 Mol% Hydroxypropylaminogruppen und 59 Mol% Bis(hydroxypropyl)iminogruppen.

2.2 Herstellung des Polymers aus Triazinderivaten

[0063] Das Gemisch aus Triazinderivaten nach 2.1 wird mit 2,34 kg/h in einen Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 30 mit Vacuumentgasung und statischem Mischer, L/D= 42, Temperaturprofil 100/140/165/240/260/260/260/240/210°C, dosiert. In die Zone 3 des Extruders wird Tetramethyldiisocyanat mit 1,4 kg/h dosiert, und die Reaktionsmischung nach Vacuumentgasung (Verweilzeit im Extruder und statischem Mischer 12 min) ausgetragen.

[0064] Das resultierende Polyurethan mit Kettensequenzen aus Triazinderivaten besitzt einen Schmelzbereich von 220-228°C und ein Molmassen-Zahlenmittel (GPC) von $8,8 \times 10^4$.

2.3 Spritzgussverarbeitung des Polymers aus Triazinderivaten

[0065] Die Herstellung von Normprüfstäben erfolgte mit einer Ferromatic Millacron FM 60 Spritzgussmaschine (Dreizonenschnecke, Schneckenlänge 22 D) bei einer Masstemperatur von 285°C und einer Werkzeugtemperatur von 90°C.

[0066] Die Ausprüfung der Eigenschaften (23°C) ergab folgende Ergebnisse:

| | |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Zugfestigkeit (DIN 53 457 / ISO 527) | 75 MPa |
| Dehnung (DIN 53 457 / ISO 527) | 8,8% |
| Zug-E-Modul (DIN 53 457 / ISO 527) | 2890 MPa |
| Izod-Kerbschlagzähigkeit (ISO 180-1A) | 4,8 kJ/m ² |
| Flammwidrigkeit nach UL 94 (1,6 mm) | Klasse V-0 |

Beispiel 3

3.1 Herstellung der Triazinderivatmischung

[0067] In einen 20 l Druckreaktor mit Rührer, absteigendem Kühler und Bodenablassventil werden nach dem Spülen mit Inertgas 12 l über Molsieb getrocknetes Dimethylformamid dosiert. Unter intensivem Rühren erfolgt danach die Zugabe einer Mischung aus 1,0 kg Melamin und 490 g Methoxymethylbenzoguanamin, die teilweise gelöst wird. Zu dieser Suspension wird bei Raumtemperatur 500 ml der Katalysatorlösung aus Bortriethyl in n-Heptan (1,9 mol/l) zugetropft. Zur Bildung des Bor- Adduktes ist eine Reaktionszeit von 40 min ausreichend. Nachfolgend werden 1,76 kg Ethylenlenoxid in den Druckreaktor dosiert und der Druckreaktor unter Rühren auf 80°C aufgeheizt, wobei sich ein Reaktorinnendruck von 8 bar einstellt. Nach 30 min ist die Mischung aus Melamin und Methoxymethylbenzoguanamin vollständig gelöst, und nach einer Reaktionszeit von 15 Std. bei 80°C hat sich eine homogene schwach gelblich gefärbte Lösung gebildet, die durch Abdestillation der Hauptmenge des Heptans und des Dimethylformamids bei einem Vacuum

von 8 mm Hg auf ein Volumen von 6 l eingeengt und durch Sprühtrocknung getrocknet wird.

[0068] Die Ausbeute des Gemischs aus Triazinderivaten beträgt, bezogen auf das eingesetzte Ethylenoxid, 88%. Die IR-Analyse ergibt für die Anteile der an den Triazinring gebundenen Hydroxyethylgruppen 28 Mol% Hydroxyethylaminogruppen und 72 Mol% Bis-(hydroxyethyl)iminogruppen.

3.2 Herstellung des Polymers aus Triazinderivaten

[0069] Ein 10 l Rührreaktor mit Inertgaseinleitung, absteigendem Kühler und Bodenablass wird mit einer Mischung aus 3,23 kg der Triazinderivatmischung nach 3.1, 2,07 kg Dimethylsebazat und 0,45 kg Polypropylenoxid (Molmasse 450) beschickt und unter Rühren und Inertgasspülung 4,5 Std. auf 175°C erhitzt. Anschliessend wird innerhalb von 4 Std. kontinuierlich der Innendruck auf 0,05 Torr reduziert und nachfolgend die Schmelze 6 Std. bei 215°C/0,05 Torr gerührt. Die Schmelze des oligomeren Polyesters wird auf ein Kühlband aufgegeben und gebrochen.

[0070] Der resultierende oligomere Polyester mit Triazinsequenzen besitzt ein Molmassen-Zahlenmittel (GPC) von 3800.

3.3 Rezepturierung des oligomeren Polyesters mit Triazinsequenzen zu einer Formmasse und Verarbeitung zu einer Pressplatte

[0071] Im beheizbaren Knetter wird eine Mischung aus 3,4 kg gebleichter Sulfitecellulose, 1,1 kg Kreide, 100 g Magnesiumstearat, 50 g Ammoniumperoxidisulfat und 150 g Maleinsäure mit 10 l einer 35% wässrigen Lösung des oligomeren Polyesters nach 3.2 imprägniert, homogenisiert, bei 80°C getrocknet, ausgetragen und granuliert und die Formmassenpartikel in einer beheizbaren Presse bei einer Werkzeugtemperatur von 175°C und einem Pressdruck von 250 bar zu 4 mm - Platten 100 x 100 mm verarbeitet.

Ausgefräste Prüfstäbe besitzen folgende Eigenschaften:

[0072] Zugfestigkeit: 26 MPa Biegefestigkeit: 72 MPa Biege-E-Modul: 6800 MPa
Schlagzähigkeit: 17,0 kJ/m² Kerbschlagzähigkeit: 5,8 kJ/m²

Beispiel 4

4.1 Herstellung des Triazinderivatmischung

[0073] In einen 20 l Druckreaktor mit Rührer, absteigendem Kühler und Bodenablassventil werden nach dem Spülen mit Inertgas 12 l über Molsieb getrocknetes Dimethylsulfoxid dosiert. Unter intensivem Rühren erfolgt danach die Zugabe von 1,26 kg Melamin, das teilweise gelöst wird. Zu dieser Suspension wird bei Raumtemperatur 300 ml der Katalysatorlösung aus n-Butyllithium in Cyclohexan (1,6 mol/l) zugetropft. Zur Bildung des Lithium-Melamin-Adduktes ist eine Reaktionszeit von 20 min ausreichend. Nachfolgend werden 3,48 kg Propylenoxid in den Druckreaktor dosiert und der Druckreaktor unter Rühren auf 85°C aufgeheizt, wobei sich ein Reaktorinnendruck von 1,2 bar einstellt. Nach 20 min ist das Melamin vollständig gelöst und nach einer Reaktionszeit von 10 Std. bei 85°C hat sich eine homogene schwach gelblich gefärbte Lösung gebildet, die durch Abdestillation der Hauptmenge des Cyclohexans und Dimethylsulfoxids bei einem Vacuum von 12 mm Hg auf ein Volumen von 6,5 l eingeengt und durch Sprühtrocknung getrocknet wird.

[0074] Die Ausbeute des Gemischs aus Triazinderivaten beträgt, bezogen auf das eingesetzte Propylenoxid, 88%. Die IR-Analyse ergibt für die Anteile der an den Triazinring gebundenen Hydroxypropylgruppen 23 Mol% Hydroxypropylaminogruppen und 77 Mol% Bis(hydroxypropyl)iminogruppen.

4.2 Herstellung des Polymers aus Triazinderivaten

[0075] Das Gemisch aus Triazinderivaten nach 4.1 wird mit 4,74 kg/h in einen Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 30 mit Vacuumentgasung und statischem Mischer, L/D= 42, Temperaturprofil 50/90/130/170/210/210/160/110°C, dosiert. In die Zone 3 des Extruders wird Ethylenglycoldiglycidether (d=1,12, Kp₂=119°C) mit 1,38 kg/h dosiert, und die Reaktionsmischung nach Vacuumentgasung (Verweilzeit im Extruder und statischem Mischer 12 min) ausgetragen und granuliert..

[0076] Der resultierende oligomere Polyhydroxyether mit Kettensequenzen aus Triazinderivaten besitzt ein Molmassen-Zahlenmittel (GPC) von 5600.

$R_1 =$ H oder C_1-C_4 -Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; C_1-C_4 -Alkyl; $-C_6H_5$; $-NN_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-N[CH_2-CHR_1-OH]_2$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; C_1-C_4 -Alkyl; $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-N[CH_2-CHR_1-OH]_2$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel $R(N=C=O)_x$, wobei $R = C_4-C_{18}$ -Alkyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl und/oder C_6-C_{15} -Aryl und $x = 2; 3; 4$ bedeuten, und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000, oder

B2) aliphatischen C_2-C_{36} -Dicarbonsäuren, -Dicarbonsäureestern bzw. -Dicarbonsäurechloriden, aliphatischen C_4-C_6 -Dicarbonsäureanhydriden und/oder aromatischen mehrbasischen C_8-C_{23} -Carbonsäuren, -Carbonsäureestern, -Carbonsäurechloriden bzw. -Carbonsäureanhydriden, oder

B3) aliphatischen C_8-C_{25} - bzw. aromatischen $C_{12}-C_{28}$ -Di- und/oder Triglycidylverbindungen,

und gegebenenfalls

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

C1) C_2-C_{18} -aliphatischen-, C_5-C_8 -cycloaliphatischen und/oder C_6-C_{15} -aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder

C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder

C3) C_1-C_8 -aliphatischen Aldehyden,

sind.

2. Polymere aus Triazinderivaten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymere Prepolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 sind.

3. Polymere aus Triazinderivaten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymere vernetzte duroplastische Polymere sind.

4. Polymere aus Triazinderivaten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymere thermoplastische Polymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8×10^3 bis 10^7 sind.

5. Polymere aus Triazinderivaten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Triazinderivatmischungen A) aus

A1) Hydroxyalkylaminogruppen substituiertem Triazin mit einem Molverhältnis Triazin/Hydroxyalkylaminogruppen 1:1 bis 1:2,5, und

A2) Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen und Hydroxyalkylaminogruppen substituiertem Triazin mit einem Molverhältnis Triazin/Hydroxyalkylgruppen 1:2,5 bis 1:5,5,

bestehen.

6. Polymere aus Triazinderivaten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diisocyanate B1) als multifunktionelle Verbindungen B) Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat und/oder Diphenylmethandiisocyanat sind.

7. Polymere aus Triazinderivaten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicarbonsäureanhydride B2) als bifunktionelle Verbindungen B) Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und/oder Norbornendicarbonsäureanhydrid sind.

8. Verfahren zur Herstellung von Polymeren aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit verbesserter Zähigkeit und hoher Flammwidrigkeit und Festigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei einem Schmelzverfahren in kontinuierlichen Knetern Mischungen aus

4.3 Herstellung eines Laminats

[0077] Mit einer 40% wässrigen Lösung des oligomeren Polyhydroxyethers nach 4.3, die 1,5 Masse%, bezogen auf den Polyhydroxyether, Pyromellithsäure als Härter enthält, wird ein Dekorpapier (Flächenmasse 80 g/m²) und ein Kraftpapier als Kempapier (Flächenmasse 180 g/m²) bei 45°C imprägniert.

[0078] Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,8% besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 56 Masse% und das Kraftpapier einen Harzanteil von 44 Masse%. Nachfolgend wird eine Schicht des imprägnierten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kempapier in einer Collin-Laborpresse mit einem Druck von 90 bar bei 165°C 120 s zusammengepresst.

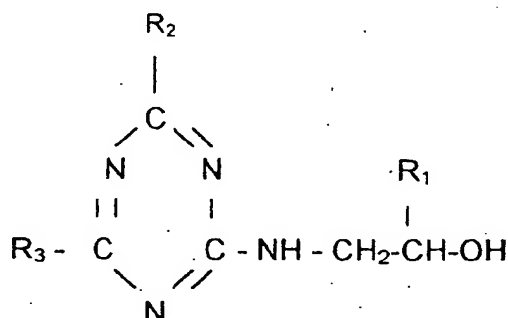
[0079] Zur Prüfung der Elastizität wurde die Nachverformbarkeit des resultierenden Laminats untersucht. Bei Biegung des Laminats um einen auf 160°C aufgeheizten 3 mm Metalldorn trat keine Rissbildung des Laminats auf.

Patentansprüche

1. Polymere aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit verbesserter Zähigkeit und hoher Flammwidrigkeit und Festigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymere aus Triazinderivaten Polymere auf Basis von

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen der Formel



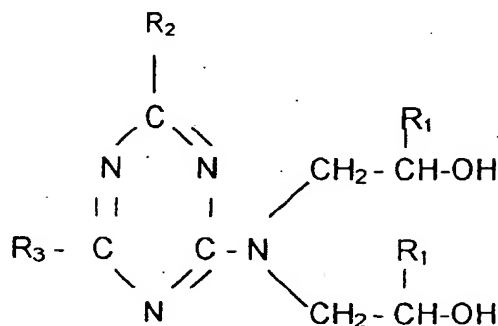
R₁ = H oder C₁-C₄ - Alkyl

R₂ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

R₃ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

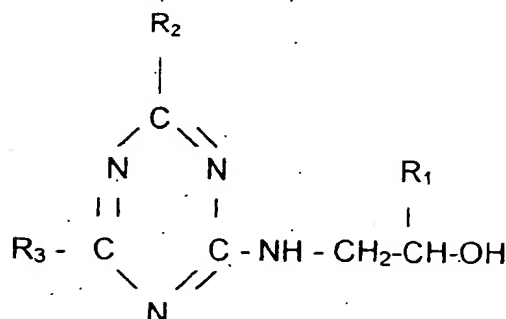
wobei die Zahl der Hydroxyalkylaminogruppen 1 bis 3 beträgt,
und

A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel



A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen der Formel



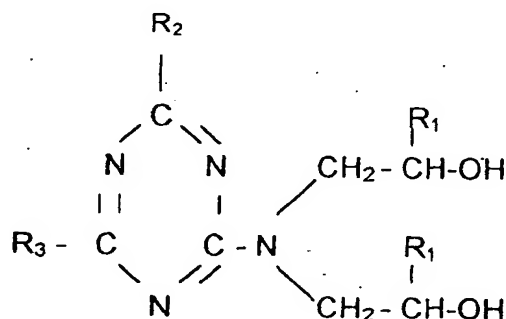
$R_1 =$ H oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ - Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; $\text{C}_1\text{-C}_4$ - Alkyl, $\text{-C}_6\text{H}_5$, -NN_2 ; $\text{-NH-CH}_2\text{-CHR}_1\text{-OH}$; $\text{-NH-CH}_2\text{-OR}_1$ oder $\text{-N(-CH}_2\text{-OR}_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; $\text{C}_1\text{-C}_4$ - Alkyl, $\text{-C}_6\text{H}_5$; -NH_2 ; $\text{-NH-CH}_2\text{-CHR}_1\text{-OH}$; $\text{-NH-CH}_2\text{-OR}_1$ oder $\text{-N(-CH}_2\text{-OR}_1)_2$,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylaminogruppen 1 bis 3 beträgt,
und

A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel



$R_1 =$ H oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ - Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; $\text{C}_1\text{-C}_4$ - Alkyl, $\text{-C}_6\text{H}_5$; -NH_2 ; $\text{-NH-CH}_2\text{-CHR}_1\text{-OH}$; $\text{-N[CH}_2\text{-CHR}_1\text{-OH]}_2$, $\text{-NH-CH}_2\text{-OR}_1$ oder $\text{-N(-CH}_2\text{-OR}_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; $\text{C}_1\text{-C}_4$ - Alkyl, $\text{-C}_6\text{H}_5$; -NH_2 ; $\text{-NH-CH}_2\text{-CHR}_1\text{-OH}$; $\text{-N[CH}_2\text{-CHR}_1\text{-OH]}_2$, $\text{-NH-CH}_2\text{-OR}_1$ oder $\text{-N(-CH}_2\text{-OR}_1)_2$,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel R(N=C=O)_x , wobei $\text{R} = \text{C}_4\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ und/oder $\text{C}_6\text{-C}_{15}\text{-Aryl}$ und $x = 2; 3; 4$ bedeuten, und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000, oder

B2) aliphatischen $\text{C}_2\text{-C}_{36}$ -Dicarbonsäuren, -Dicarbonsäureestern bzw. -Dicarbonsäurechloriden, aliphatischen $\text{C}_4\text{-C}_6$ -Dicarbonsäureanhydriden und/oder aromatischen mehrbasischen $\text{C}_8\text{-C}_{23}$ -Carbonsäuren, -Carbonsäureestern, -Carbonsäurechloriden bzw. -Carbonsäureanhydriden, oder

B3) aliphatischen $\text{C}_8\text{-C}_{25}$ - bzw. aromatischen $\text{C}_{12}\text{-C}_{28}$ - Di- und/oder Triglycidylverbindungen,

und gegebenenfalls

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

C1) C₂ - C₁₈-aliphatischen -, C₅- C₈-cycloaliphatischen und/oder C₆ - C₁₅-aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder

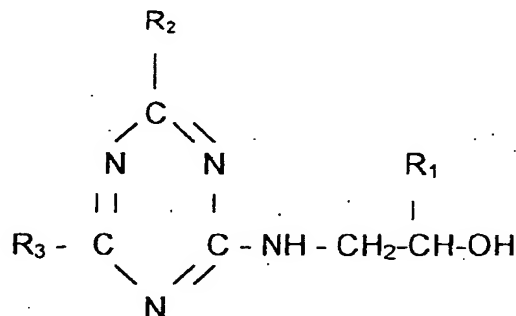
C3) C₁-C₈-aliphatischen Aldehyden,

bei Temperaturen von 160 bis 280°C aufgeschmolzen, bei einer Verweilzeit von 5 bis 20 min umgesetzt, vacuumgast, ausgetragen und granuliert werden, oder, gegebenenfalls unter Zusatz saurer Katalysatoren, durch ein Formwerkzeug ausgetragen und als Profil, Rohr oder Platte ausgeformt werden, wobei die bifunktionellen Verbindungen B) und die weiteren funktionellen Verbindungen C) mit den Gemischen A) vor der Dosierung in den kontinuierlichen Knetzer vorgemischt werden können oder die bifunktionellen Verbindungen B) und die weiteren funktionellen Verbindungen C) nach Aufschmelzen der Gemische A) in die Schmelze von A) in den kontinuierlichen Knetzer dosiert werden.

9. Verfahren zur Herstellung von Polymeren aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit verbesserter Zähigkeit und hoher Flammwidrigkeit und Festigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Rührreaktoren mit Bodenablass, gegebenenfalls Azeotropabscheider und Kondensator, Dispersionen in C₅-C₁₂-Kohlenwasserstoffen und/oder C₃-C₁₂-Ketonen oder Lösungen in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und/oder Dimethylacetamid mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 70 Masse% aus

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen der Formel



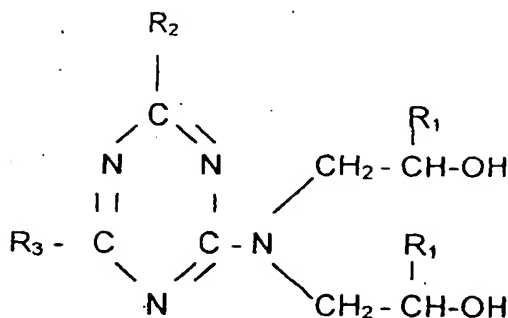
R₁ = H oder C₁-C₄ - Alkyl

R₂ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

R₃ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylaminogruppen 1 bis 3 beträgt, und

A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel



$R_1 =$ H oder C_1 - C_4 -Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; C_1 - C_4 -Alkyl, $-C_6H_5$; $-NN_2$; $-NH-CH_2-CH(R_1)-OH$; $-N[CH_2-CH(R_1)-OH]_2$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; C_1 - C_4 -Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(R_1)-OH$; $-N[CH_2-CH(R_1)-OH]_2$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel $R(N=C=O)_x$, wobei $R = C_4$ - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl und/oder C_6 - C_{15} -Aryl und $x = 2; 3; 4$ bedeuten, und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000, oder

B2) aliphatischen C_2 - C_{36} -Dicarbonsäuren, -Dicarbonsäureestern bzw. -Dicarbonsäurechloriden, aliphatischen C_4 - C_6 -Dicarbonsäureanhydriden und/oder aromatischen mehrbasischen C_8 - C_{23} -Carbonsäuren, -Carbonsäureestern, -Carbonsäurechloriden bzw. -Carbonsäureanhydriden, oder

B3) aliphatischen C_8 - C_{25} - bzw. aromatischen C_{12} - C_{28} -Di- und/oder Triglycidylverbindungen,

und gegebenenfalls

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

C1) C_2 - C_{18} -aliphatischen -, C_5 - C_8 -cycloaliphatischen und/oder C_6 - C_{15} -aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder

C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder

C3) C_1 - C_8 -aliphatischen Aldehyden,

bei Temperaturen von 50 bis 150°C, Drücken von 1 bis 15 bar und Verweilzeiten von 40 min bis 12 Std. homogenisiert und umgesetzt werden, und, gegebenenfalls nach destillativer Einengung, die polymeren Reaktionsprodukte ausgetragen und durch Sprühtrocknung oder nach Filtration getrocknet und gegebenenfalls die Umsetzung in einer zweiten Reaktionsstufe nach Aufschmelzen im kontinuierlichen Krieter bei Temperaturen von 160 bis 280°C weitergeführt, und die Reaktionsprodukte entgast, ausgetragen und granuliert werden, wobei in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Reaktivität der Reaktanden die bifunktionellen Verbindungen B) und die weiteren funktionellen Verbindungen C) vollständig oder portionsweise bzw. kontinuierlich den Gemischen A) im Rührreaktor zugesetzt werden.

10. Verwendung von Polymeren aus Triazinderivaten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von nichtvernetzten oder vernetzten Press- bzw. Spritzgusserzeugnissen, für Anwendungen in der Elektrotechnik und Elektronik, zur Herstellung von Folien, Fasern, Rohren, Platten, Hohlkörpern, von Feststoffe oder Flüssigkeiten enthaltenden Mikrokapseln für fotoempfindliche und druckempfindliche Foto- und Kopierpapiere sowie in der Pharmazie und Agrochemie, von Schaumstoffen zur Wärme- und Schalldämmung im Bauwesen und in der Fahrzeugindustrie, von Beschichtungen in der Fahrzeug-, Geräte- und Möbelindustrie, von Schichtpressstoffen für Anwendungen im Bauwesen und in der Möbelindustrie und von imprägnierten flächigen Trägermaterialien, insbesondere in Form von imprägnierten flächigen Trägermaterialien in der Textilindustrie und Papierindustrie.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



US 20030045667A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**
Ratzsch et al.(10) **Pub. No.: US 2003/0045667 A1**(43) **Pub. Date: Mar. 6, 2003**(54) **POLYMERS MADE FROM TRIAZINE
DERIVATIVES**(75) Inventors: **Manfred Ratzsch, Wilhering (AT);
Martin Burger, Linz (AT); Manfred
Arnold, Leissling (DE); Willy Frank,
Bad Lauchstadt (DE)**

Correspondence Address:

Richard L. Byrne**WEBB ZIESENHEIM LOGSDON ORKIN &
HANSON, P.C.****700 Koppers Building****436 Seventh Avenue****Pittsburgh, PA 15219-1818 (US)**(73) Assignee: **Agrolinz Melamin GmbH, Linz (AT)**(21) Appl. No.: **10/205,006**(22) Filed: **Jul. 25, 2002**(30) **Foreign Application Priority Data****Jul. 26, 2001 (DE)..... 101 36 321.4****Publication Classification**(51) Int. Cl.⁷ **C08G 18/00; C08G 73/00**(52) U.S. Cl. **528/44; 528/310; 528/422**(57) **ABSTRACT**

Polymers made from triazine derivatives for intermediates and molded materials with improved toughness and high flame resistance and strength consisting of

A) 60 to 95 percent by weight of triazine derivative mixtures consisting of

A1) 20 to 70 percent by weight of triazine derivatives with hydroxyalkyl amino groups

A2) 80 to 30 percent by weight of triazine derivatives with bis(hydroxyalkyl) imino groups

B) 5 to 40 percent by weight of polyfunctional compounds consisting of

B1) polyfunctional isocyanates and/or oligomeric polyesters or polyethers with isocyanate end groups or

B2) aliphatic and/or aromatic polybasic carboxylic acids, carboxylic esters, carboxylic acid chlorides or carboxylic acid anhydrides, or

B3) aliphatic or aromatic di- and/or triglycidyl compounds, and, optionally, of

C) 1 to 20 percent by weight of other functional compounds consisting of

C1) aliphatic and/or aromatic dihydroxy compounds, and/or

C2) polyalkylene glycols with a molar weight in the range from 200 to 6000, and/or

C3) C₁-C₈ aliphatic aldehydes are produced in a melt process in continuous kneaders at 160 to 280° C. or in a stirred tank reactor process at 50 to 150° C. and pressures of 1 to 15 bar. The polymers made from triazine derivatives are suited for producing uncured or cross-linked compression molded or injection molded products, films, fibers, pipes, plates and hollow bodies, microcapsules, foams, coatings, laminates, or impregnated flat-shaped carrier materials.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

POLYMERS MADE FROM TRIAZINE DERIVATIVES

[0001] This invention relates to polymers made from triazine derivatives for producing intermediates and molded materials characterized by improved toughness, high flame resistance and strength, and to methods of their production.

[0002] Polymers made from triazine derivatives such as melamine formaldehyde resins [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1997), Vol. A2, pp. 130-131], benzoguanamine formaldehyde resins [Duroplaste, Kunststoff-Handbuch Bd. 10, pp. 994-997, Carl Hanser-Verlag München 1999], polytriazine ethers or polyamino triazine [Bjuller, K., Teplo-i Termostoikie Polimery, pp. 585-585, Moskva, Khimia 1984] are known. A disadvantage of polymers from triazine derivatives is the low toughness of intermediates and molded materials produced from them.

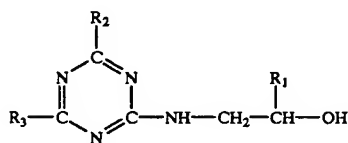
[0003] Also known are melamine propylene oxide block copolymers (DE 21 18 888) and block copolymers from N,N'-hydroxyethyl melamines or N,N'-hydroxyaryl melamines with ethylene oxide and propylene oxide (U.S. Pat. No. 4,358,304). These block copolymers share the disadvantage that products made from them, despite their good toughness, will result in intermediates and molded materials of reduced flame resistance and strength due the length of the polyalkylene oxide sequences in the block copolymer and the occurrence of unbound polyalkylene oxide as a byproduct during production.

[0004] It is the problem of this invention to provide polymers made from triazine derivatives for producing intermediates and molded materials characterized by improved toughness, high flame resistance and strength, as well as methods of their production.

[0005] This problem is solved according to the invention based on

[0006] A) 80 to 95 percent by weight of triazine derivative mixtures consisting of

[0007] A1) 20 to 70 percent by weight of triazine derivatives with hydroxyalkyl amino groups of the formula



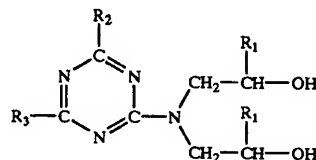
[0008] $R_1 = H$ or C_1 - C_4 alkyl

[0009] $R_2 = H$; $-OH$; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(OH)-R_1$; $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

[0010] $R_3 = H$; $-OH$; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(OH)-R_1$; $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

[0011] wherein the number of hydroxyalkyl amino groups is 1 to 3, and

[0012] A2) 80 to 30 percent by weight of triazine derivatives with bis(hydroxyalkyl) imino groups of the formula



[0013] $R_1 = H$ or C_1 - C_4 alkyl

[0014] $R_2 = H$; $-OH$; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(OH)-R_1$; $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

[0015] $R_3 = H$; $-OH$; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(OH)-R_1$; $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

[0016] wherein the number of hydroxyalkyl groups is 2 to 6,

[0017] B) 5 to 40 percent by weight of polyfunctional compounds consisting of

[0018] B1) isocyanates of the formula $R(N=C=O)_x$, where $R = C_4$ - C_{18} alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl and/or C_6 - C_{15} aryl and $x = 2, 3, 4$, and/or oligomeric polyesters or polyesters with isocyanate end groups and a molar weight in the range from 200 to 5000, or

[0019] B2) aliphatic C_2 - C_{36} dicarboxylic acids, dicarboxylic esters or dicarboxylic acid chlorides, aliphatic C_4 - C_6 dicarboxylic acid anhydrides and/or aromatic polybasic C_8 - C_{23} carboxylic acids, carboxylic esters, carboxylic acid chlorides or carboxylic acid anhydrides, or

[0020] B3) aliphatic C_8 - C_{25} or aromatic C_{12} - C_{28} di- and/or triglycidyl compounds, and, optionally, of

[0021] C) 1 to 20 percent by weight of other functional compounds consisting of

[0022] C1) C_2 - C_{18} aliphatic, C_5 - C_8 cycloaliphatic and/or C_6 - C_{15} aromatic dihydroxy compounds, and/or

[0023] C2) polyalkylene glycols with a molar weight in the range from 200 to 8000, and/or

[0024] C3) C_1 - C_8 aliphatic aldehydes.

[0025] Preferred are polymers from triazine derivative prepolymers with a number average molar weight in the range from 200 to 8000, cross-linked thermosetting or thermoplastic polymers with number average molar weights in the range from 8×10^3 to 10^7 .

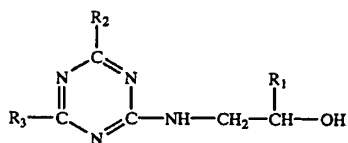
[0026] The triazine derivative mixtures A) that form the basis for the polymers made of triazine derivatives preferably contain

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- [0027] A1) triazine replaced by hydroxyalkyl amino groups at a triazine/hydroxyalkyl amino group molar ratio from 1:1 to 1:2.5, and/or
- [0028] A2) triazine replaced by bis(hydroxyalkyl) imino groups and hydroxyalkyl amino groups at a triazine/hydroxyalkyl group molar ratio from 1:2.5 to 1:5.5.
- [0029] Suitable other triazine derivatives that can form the basis of polymers from triazine derivatives include melamines replaced by amino C_1 - C_{12} alkyl groups, diaminomethyl triazines such as 2,4-di(6-aminoethylamino)-1,3,5-triazine, or diaminophenyl triazines, etherified methylol melamines, ammeline, ammelide, melem, melon, melam, benzoguanamine, acetoguanamine, methoxymethyl benzoguanamine, caprinoguanamine, and/or butyroguanamine replaced by hydroxy alkyl groups.
- [0030] In addition to the triazine derivatives, the basis for polymers from triazine derivatives is formed by polyfunctional compounds consisting of
- [0031] B1) isocyanates of the formula $R(N=C=O)_x$, where $R=C_4$ - C_{18} alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl and/or C_6 - C_{15} aryl and $x=2, 3, 4$, and/or oligomeric polyesters or polyesters with isocyanate end groups and a molar weight in the range from 200 to 5000, or
- [0032] B2) aliphatic C_2 - C_{36} dicarboxylic acids, dicarboxylic esters or dicarboxylic acid chlorides, aliphatic C_4 - C_6 dicarboxylic acid anhydrides and/or aromatic polybasic C_8 - C_{23} carboxylic acids, carboxylic esters, carboxylic acid chlorides or carboxylic acid anhydrides, or
- [0033] B3) aliphatic C_8 - C_{25} or aromatic C_{12} - C_{28} di- and/or triglycidyl compounds,
- [0034] Preferred as isocyanates B1) are tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, toluylene diisocyanate, and/or diphenyl methane diisocyanate.
- [0035] Examples of other isocyanates B1) suitable as a basis for the polymers from triazine derivatives are pentamethylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, naphthylene diisocyanate, triphenyl methane triisocyanate and vinylphenyl diisocyanate as well as polyethylene glycols or polypropylene glycols with isocyanate end groups.
- [0036] Examples of aliphatic C_2 - C_{36} dicarboxylic acids suitable as component B2) for the polymers from triazine derivatives are oxalic acid, succinic acid, adipic acid, tetradecanoic dicarboxylic acid, maleic acid, and C_{24} - C_{36} dimer acids.
- [0037] Examples of aliphatic C_2 - C_{36} dicarboxylic esters suitable as component B2) for the polymers from triazine derivatives are adipic diethyl ester tetradecanoic dicarboxylic diethyl ester, and maleic acid diethyl ester.
- [0038] Preferred dicarboxylic acid anhydrides B2) as bifunctional compounds B) are succinic acid anhydride, maleic acid anhydride, glutaric acid anhydride, phthalic acid anhydride and/or norbornene dicarboxylic acid anhydride.
- [0039] Other suitable dicarboxylic acid anhydrides include allyl succinic anhydride, bicyclooctene dicarboxylic acid anhydride, methoxycarbonyl maleic acid anhydride, citraconic anhydride, cyclohexene dicarboxylic acid anhydride, dodecencyl succinic anhydride, itaconic acid anhydride, and pyromellitic anhydride.
- [0040] Examples of suitable aromatic polybasic C_8 - C_{23} carboxylic acids as component B2) for the polymers made from triazine derivatives are phthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, and pyromellitic acid.
- [0041] Examples of suitable aromatic polybasic C_8 - C_{23} carboxylic esters as component B2) for the polymers made from triazine derivatives are phthalic diethyl ester, terephthalic diethyl ester, and trimellitic diethyl ester.
- [0042] Examples of suitable aliphatic C_8 - C_{25} or aromatic C_{12} - C_{28} di- and/or triglycidyl compounds as component B3) for the polymers made of triazine derivatives are ethyleneglycol diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, octanediol diglycidyl ether, hydroquinone diglycidyl ether, and diphenylol propane diglycidyl ether.
- [0043] The basis for polymers can also be formed by other compounds consisting of
- [0044] C1) C_2 - C_{18} aliphatic, C_5 - C_8 cycloaliphatic and/or C_6 - C_{15} aromatic dihydroxy compounds, and/or
- [0045] C2) polyalkylene glycols with a molar weight in the range from 200 to 6000, and/or
- [0046] C3) C_1 - C_8 aliphatic aldehydes.
- [0047] Examples of C_2 - C_{18} aliphatic dihydroxy compounds suitable as component C1) are ethylene glycol, ethylhexane diol, and octadecane diol.
- [0048] Examples of C_5 - C_8 cycloaliphatic dihydroxy compounds suitable as component C1) are dihydroxycyclopentane, dihydroxycyclohexane, and dihydroxyethyl cyclohexane.
- [0049] Examples of C_6 - C_{15} aromatic dihydroxy compounds suitable as component C1) are hydroquinone, diphenylol propane, and dihydroxydiphenyl oxide.
- [0050] Examples of polyalkylene glycols with molar weights in the range from 200 to 6000 suitable as component C2) for the polymers made from triazine derivatives are polyethylene glycol and polypropylene glycol.
- [0051] Examples of C_1 - C_6 aliphatic aldehydes suitable as component C2) for the polymers made from triazine derivatives are formaldehyde, acetaldehyde, trimethylol acetaldehyde, acrylaldehyde, furfuryl aldehyde, and glyoxal.
- [0052] The polymers made from triazine derivatives for intermediates and molded materials characterized by high flame resistance and strength can be produced in continuous kneaders in accordance with the melting process or in a liquid phase in accordance with a stirred tank reactor process.
- [0053] In the melting process for producing polymers from triazine derivatives for intermediates and molded materials with improved toughness, high flame resistance and strength, mixtures are filled into continuous kneaders that are made of
- [0054] A) 60 to 95 percent by weight of triazine derivative mixtures consisting of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0055] A1) 20 to 70 percent by weight of triazine derivatives with hydroxyalkyl amino groups of the formula



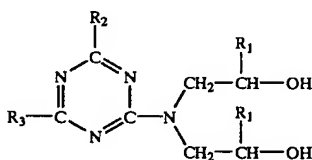
[0056] $R_1 = H$ or C_1 - C_4 alkyl

[0057] $R_2 = H$; $-OH$; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(R_1)-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

[0058] $R_3 = H$; $-OH$; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(R_1)-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

[0059] wherein the number of hydroxyalkyl amino groups is 1 to 3, and

[0060] A2) 60 to 30 percent by weight of triazine derivatives with bis(hydroxyalkyl) imino groups of the formula



[0061] $R_1 = H$ or C_1 - C_4 alkyl

[0062] $R_2 = H$; $-OH$; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(R_1)-OH$; $-N[CH_2-CH(R_1)-OH]_2$; $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

[0063] $R_3 = H$; $-OH$; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CH(R_1)-OH$; $-N[CH_2-CH(R_1)-OH]_2$; $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

[0064] wherein the number of hydroxyalkyl groups is 2 to 6,

[0065] B) 5 to 40 percent by weight of polyfunctional compounds consisting of

[0066] B1) isocyanates of the formula $R(N=C=O)_x$, where $R = C_4$ - C_{18} alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl and/or C_6 - C_{15} aryl and $x = 2, 3, 4$, and/or oligomeric polyesters or polyesters with isocyanate end groups and a molar weight in the range from 200 to 5000, or

[0067] B2) aliphatic C_2 - C_{36} dicarboxylic acids, dicarboxylic esters or dicarboxylic acid chlorides, aliphatic C_4 - C_6 dicarboxylic acid anhydrides and/or aromatic polybasic C_8 - C_{23} carboxylic acids, carboxylic esters, carboxylic acid chlorides or carboxylic acid anhydrides, or

[0068] B3) aliphatic C_8 - C_{25} or aromatic C_{12} - C_{28} di- and/or triglycidyl compounds, and, optionally, of

[0069] C) 1 to 20 percent by weight of other functional compounds consisting of

[0070] C1) C_2 - C_{18} aliphatic, C_5 - C_8 cycloaliphatic and/or C_6 - C_{15} aromatic dihydroxy compounds, and/or

[0071] C2) polyalkylene glycols with a molar weight in the range from 200 to 8000, and/or

[0072] C3) C_1 - C_8 aliphatic aldehydes, dissolved by heat at temperatures of 160 to 280° C., reacted for a dwell time of 5 to 20 minutes, vacuum degassed, removed and granulated, or, removed by a mold while optionally adding acidic catalysts and molded into a profile, pipe, or plate, wherein the bifunctional compounds B) and the other functional compounds C) are premixed with the A) mixtures before filling the mixture into the continuous kneader, or, alternatively, wherein the bifunctional compounds B) and the other functional compounds C) are filled into the continuous kneader after the mixtures A) are dissolved by heat into melt A).

[0073] The preferred types of continuous kneaders used are twin-screw extruders with an L/D ratio of 32 to 48 or single-screw extruders with a plunger-type screw.

[0074] For producing triazine prepolymers with number average molar weights in the range from 200 to 8000, melt temperatures of 160 to 220° C. and a triazine derivative A)/polyfunctional compounds B) or triazine derivatives A)+other functional compounds C)/polyfunctional compounds B) ratio of 1.05 to 1.30 are required. This production method is particularly suited for molding compounds, and the desired dosage of these molding compounds (homogenization with fillers and/or reinforcing agents and hardeners) can either be performed in a subsequent process step or by adding the ingredients to and homogenizing them in, the continuous kneader before the product is removed.

[0075] The production of thermoplastic polymers with number average molar weights in the range from 8×10^3 to 10 from triazine derivatives requires melt temperatures of 220 to 280° C. The products used as triazine derivatives have an average number of hydroxyalkyl replacements of 0.96 to 1.04. The molar ratio of triazine derivatives A)/bifunctional compounds B) or triazine derivatives A)+other functional compounds C)/bifunctional compounds B) should be set between 0.98 and 1.02 in the melt process, and the products should be thoroughly vacuum degassed.

[0076] For the immediate production of cross-linked thermosetting profiles, pipes, or plates from triazine polymers, the mixture is heated like in the prepolymer production process to melt temperatures of 160 to 220° C., and the initial molar ratio of triazine derivatives A)/polyfunctional compounds B) or triazine derivatives A)+other functional compounds C)/polyfunctional compounds B) is set between 1.05 and 1.30.

[0077] In addition to the dosage described, other portions of polyfunctional compounds B) are filled into a downstream reaction zone in the continuous kneader but upstream of the mold, so that a molar ratio of triazine derivatives A)/polyfunctional compounds B) or triazine derivatives

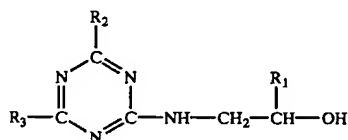
THIS PAGE BLANK (USPTO)

A)+other functional compounds C)/polyfunctional compounds B) of 0.75 to 0.95 is set in the reaction zone upstream of the mold.

[0078] A second variant of producing cross-linked thermosetting profiles, pipes and plates directly from triazine polymers is characterized in that aliphatic aldehydes are used as other functional compounds C) when the prepolymer is produced and a molar ratio of triazine derivatives A)/polyfunctional compounds B)/aliphatic aldehydes C) between 1:1:1 and 1:1:3 is set and in that acidic catalysts such as ammonium peroxodisulfate, ammonium phosphate, ammonium sulfate, methylammonium phthalate, or diethyl phosphate are added to the downstream reaction zone in the continuous kneader and upstream of the mold.

[0079] In the stirred tank reactor process for producing polymers from triazine derivatives for intermediates and molded materials with improved toughness and high flame resistance and strength, according to the invention, dispersions in C₅-C₁₂ hydrocarbons and/or C₃-C₁₂ ketones or solutions in dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide and/or dimethyl acetamide with a solids content of 5 to 70 percent by weight consisting of 60 to 95 percent by weight of triazine derivative mixtures consisting of

[0080] A1) 20 to 70 percent by weight of triazine derivatives with hydroxyalkyl amino groups of the formula



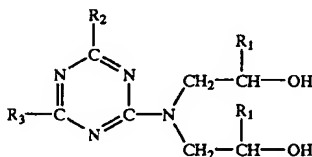
[0081] R₁=H or C₁-C₄ alkyl

[0082] R₂=H; —OH; C₁-C₄ alkyl, —C₆H₅; —NH₂; —NH—CH₂—CHR₁—OH; —NH—CH₂—OR₁, or —N(—CH₂—OR₁)₂,

[0083] R₃=H; —OH; C₁-C₄ alkyl, —C₆H₅; —NH₂; —NH—CH₂—CHR₁—OH; —NH—CH₂—OR₁, or —N(—CH₂—OR₁)₂,

[0084] wherein the number of hydroxyalkyl amino groups is 1 to 3, and

[0085] A2) 80 to 30 percent by weight of triazine derivatives with bis(hydroxyalkyl) imino groups of the formula



[0086] R₁=H or C₁-C₄ alkyl

[0087] R₂=H; —OH; C₁-C₄ alkyl, —C₆H₅; —NH₂; —NH—CH₂—CHR₁—OH; —N[CH₂—CHR₁—OH]₂; —NH—CH₂—OR₁, or —N(—CH₂—OR₁)₂,

[0088] R₃=H; —OH; C₁-C₄ alkyl, —C₆H₅; —NH₂; —NH—CH₂—CHR₁—OH; —N[CH₂—CHR₁—OH]₂; —NH—CH₂—OR₁, or —N(—CH₂—OR₁)₂,

[0089] wherein the number of hydroxyalkyl groups is 2 to 6,

[0090] B) 5 to 40 percent by weight of polyfunctional compounds consisting of

[0091] B1) isocyanates of the formula R (N=C=O)_x, where R=C₄-C₁₈ alkyl, C₅-C₈ cycloalkyl and/or C₆-C₁₅ aryl and x=2; 3; 4, and/or oligomeric polyesters or polyesters with isocyanate end groups and a molar weight in the range from 200 to 5000, or

[0092] B2) aliphatic C₂-C₃₆ dicarboxylic acids, dicarboxylic esters or dicarboxylic acid chlorides, aliphatic C₄-C₆ dicarboxylic acid anhydrides and/or aromatic polybasic C₈-C₂₃ carboxylic acids, carboxylic esters, carboxylic acid chlorides or carboxylic acid anhydrides, or

[0093] B3) aliphatic C₈-C₂₅ or aromatic C₁₂-C₂₈ di- and/or triglycidyl compounds, and, optionally, of

[0094] C) 1 to 20 percent by weight of other functional compounds consisting of

[0095] C1) C₂-C₁₈ aliphatic, C₅-C₈ cycloaliphatic and/or C₆-C₁₅ aromatic dihydroxy compounds, and/or

[0096] C2) polyalkylene glycols with a molar weight in the range from 200 to 8000, and/or

[0097] C3) C₁-C₈ aliphatic aldehydes. are homogenized and reacted in stirred tanks with bottom outlets, optional azeotrope separators and condensers at temperatures of 50 to 150° C., pressures of 1 to 15 bar and dwell times of 40 minutes to 12 hours, and, after an optional reduction by distillation, the polymeric reaction products are removed and dried by spray drying or after filtering; the reaction may optionally be continued in a second reaction step after dissolving the products by heat in a continuous kneader at temperatures in the range from 180 to 280° C., then the reaction products are degassed, removed and granulated. Depending on the reaction temperature and the reactivity of the reactants, the bifunctional compounds B) and the other functional compounds C) are C) are added to the mixtures A) in the stirred tank reactor either at once, in portions, or continuously.

[0098] Suitable C₅-C₁₂ hydrocarbons that can be used in the stirred tank reactor process for producing polymers from triazine derivatives are aliphatic hydrocarbons such as pentane, heptane or dodecane, cycloaliphatic hydrocarbons such as cyclopentane or cyclohexane or aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, or xylene.

[0099] Suitable C₃-C₁₂ ketones that can be used in the stirred tank reactor process for producing polymers from triazine derivatives are acetone, methylethylketone, isopropylethylhexyl ketone or isobutylmethyl ketone.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0100] The triazine derivatives A)/polyfunctional compounds B) or triazine derivatives A)+other functional compounds C)/polyfunctional compounds B) molar ratios for producing triazine prepolymers with number average molar weights in the range from 200 to 8000 and for producing the thermoplastic polymers with number average molar weights in the range from 8×10^3 to 10^7 in the stirred tank reactor process are like those used in the melt process.

[0101] It is useful when producing thermoplastic polymers from triazine derivatives with number average molar weights in the range from 8×10^3 to 10^7 to continue the reaction after the reaction in the stirred tank reactor with a second process step in a melt if a great molar weight is to be achieved.

[0102] The polymers made from triazine derivatives are preferably suited for producing uncured or cross-linked compression molded or injection molded products for uses in electrical engineering and electronics, for producing films and fibers, especially filter materials and non-flammable textiles, pipes, plates and hollow bodies, microcapsules containing solids or liquids for photosensitive and pressure-sensitive photographic and copying papers as well as for pharmaceutical and agricultural uses; foams for heat and sound insulation in buildings and vehicles, coatings, especially baking finishes in the vehicle and appliances industries and for scratchproof wood finishes, laminates for uses in construction and in the furniture industry, and impregnated flat-shaped carrier materials, especially impregnated flat-shaped carrier materials in the textile and paper industries.

[0103] Preferred flat-shaped carrier materials that may be included in the laminates with polymers from triazine derivatives are paper, cardboard, wood products, wood fiberboards, wood chipboards, textile fleeces, textile fabrics, plastic films, plastic sheets, flat-shaped plastic parts, metallic foils or flat-shaped metal parts such as car body parts in the car industry or panels in the appliances industry and in machine-building.

[0104] Intermediates and molded materials made of the polymers from triazine derivatives according to the invention are characterized by improved toughness, high flame resistance and strength as compared to intermediates and molded materials made from common triazine polymers such as melamine and guanamine resins; also, the products show improved resistance to cracking in thermal postforming without any considerable drop in strength.

[0105] The molded materials for producing pressed pieces, compression molded parts or profiles using the polymers from triazine derivatives of the invention in the form of prepolymers with number average molar weights in the range from 200 to 8000 can in particular be formulated by casting impregnation. In the casting impregnation process, powdered or granulated prepolymers from triazine derivatives are dryly intermixed with fillers such as wood meal or stone powder and the common additives such as hardeners, lubricants and pigments and homogenized on rolling mills or in continuous kneaders. Preferred processing temperatures are in the range from 140° C. to 190° C. for pressed parts and from 155° C. to 200° C. for injection molded parts. Pressed, injection molded parts or profiles made of the polymers of the invention from triazine derivatives are characterized by improved toughness, and high flame resistance and strength.

[0106] Suitable hardeners that can be used for producing pressed pieces, compression molded parts or profiles using the polymers from triazine derivatives of the invention in the form of prepolymers with number average molar weights in the range from 200 to 8000 are

[0107] acidic catalysts such as ammonium peroxydisulfate, ammonium phosphate, ammonium sulfate, methylammonium phthalate or diethyl phosphate,

[0108] polyisocyanates such as tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, toluylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, phenylene diisocyanate, naphthylene diisocyanate, and triphenylmethane triisocyanate,

[0109] polycarboxylic acid anhydrides such as succinic acid anhydride, maleic acid anhydride, phthalic acid anhydride, dodecencyl succinic anhydride, itaconic acid anhydride, and pyromellitic acid anhydride.

[0110] The injection molded sheets, fibers, pipes, plates, or hollow bodies made of the thermoplastic polymers from triazine derivatives of the invention and having number average molar weights in the range from 8×10^3 to 10^7 can be produced on conventional thermoplastics processing machines at processing temperatures from 220 to 300° C. Polymers from triazine derivatives having number average molar weights in the range from 8×10^3 to 10^5 are suitable for producing injection molded products and fibers, polymers from triazine derivatives having number average molar weights in the range from 5×10^4 to 10^7 are suitable for producing sheets, pipes, plates or hollow bodies.

[0111] 0.01 to 2.5 percent by weight of stabilizers and/or 0.01 to 5 percent by weight of processing auxiliaries (based on the weight of the respective polymers from triazine derivatives used) can be added for the thermoplastic processing of the thermoplastic polymers from triazine derivatives of the invention having number average molar weights in the range from 8×10^3 to 10^7 .

[0112] Preferred as stabilizers are mixtures of 0.01 to 0.6 percent by weight of phenolic antioxidants, 0.01 to 0.6 percent by weight of 3-arylbenzofuranones, 0.01 to 0.6 percent by weight of phosphite-based processing stabilizers, 0.01 to 0.6 percent by weight of high-temperature stabilizers based on disulfides and thioethers and/or 0.01 to 0.8 percent by weight of sterically hindered amines (HALS).

[0113] Processing auxiliaries that can be added when processing thermoplastic polymers from triazine derivatives of the invention are calcium stearate, magnesium stearate and/or waxes.

[0114] The injection molded products, sheets, fibers, pipes, plates and hollow bodies made of the thermoplastic polymers from triazine derivatives according to the invention are characterized by improved toughness, high flame resistance and strength as compared to products made from common triazine polymers such as melamine and guanamine resins.

[0115] Microcapsules are produced by inserting the polymers from triazine derivatives of the invention present in the form of prepolymers with number average molar weights in the range from 200 to 8000 into an emulsifier-free hydrous dispersion of solid or liquid capsule core formers that

THIS PAGE BLANK (USPTO)

contains acidic catalysts, subsequent hardening and spray drying. The use of capsule core formers when producing microcapsules is determined by the field of application of these capsules. Solid capsule core formers include finely disperse photochemicals, herbicides, pesticides, agrochemicals, pharmaceuticals, pigments, dyes, flame retardants, catalysts, magnetic particles, and stabilizers. Liquid capsule core formers include adhesives, flavoring agents, perfumes, inks, and liquids that can be dispersed in water such as oils.

670

[0116] Fibers of polymers from triazine derivatives are produced starting from prepolymers with a number average molar weight in the range from 200 to 8000. Fibers are produced from highly concentrated solutions of these prepolymers (solids content 35 to 85 percent by weight) by centrifugal pot spinning, fiber elongating, extruding or fibrillating processes with optional subsequent stretching and hardening. In the extrusion process, the spinning solution is pressed through a nozzle into an atmosphere heated up to 170 to 320° C. (air or inert gas) to remove the solvents contained in the spinning solution and harden the fibers in as short a time as possible. Threads may also be produced from prepolymers of triazine derivatives using the melt spinning process. The fibers made of the polymers from triazine derivatives according to the invention show improved elasticity, i.e. better stretching properties and high strength, as compared to the common triazine polymers such as melamine or guanamine resins.

[0117] Closed-cell foam materials or closed-cell profiles made of polymers from triazine derivatives are produced starting from prepolymers with a number average molar weight in the range from 200 to 8000 by inserting these prepolymers into an emulsifier-free hydrous dispersion of volatile hydrocarbons and/or inert gases that contains acidic catalysts, removal and subsequent hardening.

[0118] Open-cell foam materials made of polymers from triazine derivatives are produced starting from prepolymers with a number average molar weight in the range from 200 to 8000 by inserting these prepolymers into an hydrous emulsion of expanding agents consisting of volatile hydrocarbons, inert gases, and/or inorganic carbonates and containing acidic catalysts, heating up to the boiling or decomposition temperature of the expanding agent and transferal either to molds and hardening to open-cell foam materials or to a molding tool and hardening to open-cell foamed profiles. The closed-cell or open-cell foams of the polymers from triazine derivatives according to the invention show improved toughness as compared to the common foams made of triazine polymers such as melamine or guanamine resins.

[0119] Varnish resin coatings made of polymers from triazine derivatives of the invention are produced by formulating mixtures of prepolymers having a number average molar weight in the range from 200 to 8000 with added pigments, hardeners and optional fillers, stabilizers, solvents, and film producers such as alkyd resins, epoxy resins and/or phenol resins, applying this mixture to carrier materials such as wood, and hardening at temperatures below 80° C., or applying to metallic carrier substances and hardening at temperatures up to 180° C.

[0120] Laminates or multi-layer laminated boards made of polymers from triazine derivatives of the invention are

produced by impregnating flat-shaped carrier materials of organic or inorganic fibers in the form of sheets, webs, mats or fleeces with a hydrous solution or dispersion of prepolymers having a number average molar weight in the range from 200 to 8000 in an impregnating plant, for example, optionally by adding laminated silicates, then drying the product in drying tunnels at temperatures up to 130° C., hardened as laminate or pressed on multi-tier presses into laminated boards after cutting and optionally inserting intermediate layers such as wood, paper, or cardboard. The improved toughness of laminates or multi-layer laminated boards is important for thermal postprocessing during which the material should not crack at low bending radii.

[0121] The invention is explained in greater detail by the examples below.

EXAMPLE 1

1.1 Producing the Triazine Derivative Mixture

[0122] After purging with inert gas, 12 l of dimethyl sulfoxide dried using a molecular sieve are filled into a 20 l pressurized autoclave equipped with a stirrer, vertical condenser, and bottom discharge valve. 1.28 kg of melamine is added and partially dissolved under intense stirring. 300 ml of the catalyst solution containing *n*-butyl lithium in cyclohexane (1.8 mol/l) are added by dropping to this suspension at room temperature. A reaction time of 20 minutes is sufficient for the formation of the lithium-melamine adduct. Subsequently, 1.74 kg of propylene oxide is put into the pressurized autoclave, and the pressurized autoclave is heated under stirring to a temperature of 85° C. while the internal pressure in the autoclave settles at 1.2 bar. The melamine is completely dissolved after 20 minutes, and after 10 hours at 85° C. a homogeneous, weakly cream-colored solution forms that is reduced to 8 l by distilling off most of the cyclohexane and dimethyl sulfoxide in a 12 mm Hg vacuum, and spray dried.

[0123] The yield of triazine derivative mixture is 92% of the quantity of propylene oxide used. An IR analysis reveals that 35 mole percent of the hydroxypropyl groups bonded to the triazine ring are hydroxypropyl amino groups, 65 mole percent are bis(hydroxypropyl) imino groups.

1.2 Producing the Polymer from Triazine Derivatives

[0124] A suspension of 2.0 kg of diphenylmethane diisocyanate in 4.5 kg of 4-methylpentanone-2 is filled into a 20 l stirred tank reactor equipped with a stirrer, vertical condenser, and bottom discharge valve while being flushed with inert gas, and within 3 hours a solution of 3.0 kg of the triazine derivative mixture acc. to 1.1 is added under intense stirring.

[0125] After a reaction time of 4 hours at 115° C., the resulting polyurethane prepolymer with triazine sequences has a number average molar weight (GPC) of 2850.

1.3 Processing the Polyurethane Prepolymer Solution into Fibers

[0126] The solution of the polyurethane prepolymers in the 4-methylpentanone/dimethyl sulfoxide solvent mixture acc. to 1.2 (solids content 40 percent by weight), after adding 2 percent by weight (based on the weight of the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

polyurethane prepolymer) of trimellitic acid anhydride, as a hardener, is spun on a laboratory spinning frame from a storage tank heated to 115° C. by pumping it using a viscose pump through a size 10 nozzle (hole diameter 0.1 mm) into a dry spinning cell into which air is blown at a speed of 0.03 m/s and a temperature of 120 to 125° C. at a throughput of 2.0 g/min and a rate of extrusion of 75 m/min into filaments with a spun filament diameter of 37 μ m, wound up on bobbins and condensed out and cross-linked during a 1.5-hour hot air treatment at 235° C.

[0127] The filaments produced in this way have a dry tensile strength of 1.6 cN/dtex and a breaking elongation of 34%.

EXAMPLE 2

2.1 Producing the Triazine Derivative Mixture

[0128] After purging with inert gas, 13 l of dimethyl sulfoxide dried using a molecular sieve are filled into a 20 l pressurized autoclave equipped with a stirrer, vertical condenser, and bottom discharge valve. A mixture of 756 g of melamine, 250 g of acetoguanamine and 29 g of dimethylol melamine dibutyl ether is added under intense stirring and partially dissolved. 330 ml of the catalyst solution containing isopropyl lithium in cyclohexane (1.5 mol/l) are added by dropping to this suspension at room temperature. A reaction time of 20 minutes is sufficient for the formation of the lithium adduct. Subsequently, 1.16 kg of propylene oxide is put into the pressurized autoclave, and the pressurized autoclave is heated under stirring to a temperature of 85° C. while the internal pressure in the autoclave settles at 1.2 bar. The mixture of melamine, acetoguanamine, and dimethylol melamine dibutyl ether is completely dissolved after 15 minutes, and after 12 hours at 85° C. a homogeneous, weakly cream-colored solution forms that is reduced to 5 l by distilling off most of the dimethyl sulfoxide and cyclohexane in a 12 mm Hg vacuum, and spray dried.

[0129] The yield of triazine derivative mixture is 96% of the quantity of propylene oxide used. An IR analysis reveals that 41 mole percent of the hydroxypropyl groups bonded to the triazine ring are hydroxypropyl amino groups, 59 mole percent are bis(hydroxypropyl) imino groups.

2.2 Producing the Polymer from Triazine Derivatives

[0130] The mixture of triazine derivatives acc. to 2.1 is filled at 2.34 kg/h into a Werner&Pfleiderer ZSK 30 twin-screw extruder with vacuum degassing and static mixer, L/D ratio=42, temperature profile 100/140/185/240/260/260/260/240/210° C. Tetramethylene diisocyanate is added at 1.4 kg/h to zone 3 of the extruder, and the reaction mixture is output after vacuum degassing (dwell time in the extruder and the static mixer: 12 minutes).

[0131] The resulting polyurethane with chain sequences of triazine derivatives has a melting range of 220 to 228° C. and a number average molar weight (GPC) of 8.8×10^4 .

2.3 Injection Molding of the Polymer from Triazine Derivatives

[0132] Standard test bars were produced using a Ferromatic Millacron FM 60 injection molding machine (3-zone

screw, screw length 22 D) at a batch temperature of 285° C. and a tool temperature of 90° C.

[0133] Property testing (23° C.) revealed the following results:

[0134] Tensile strength (DIN 53 457/ISO 527): 75 MPa

[0135] Elongation (DIN 53 457/ISO 527): 8.8%

[0136] Modulus of elasticity in tension (DIN 53 457/ISO 527): 2890 MPa

[0137] Izod notched impact strength (ISO 180-1A): 4.8 kJ/m²

[0138] Flame resistance acc. T o UL 94 (1.6 mm): Class V-0

EXAMPLE 3

3.1 Producing the Triazine Derivative Mixture

[0139] After purging with inert gas, 12 l of dimethyl formamide dried using a molecular sieve are filled into a 20 l pressurized autoclave equipped with a stirrer, vertical condenser, and bottom discharge valve. A mixture of 1.0 kg of melamine and 490 g of methoxymethyl benzoguanamine is added under intense stirring and partially dissolved. 500 ml of the catalyst solution containing boron triethyl in n-heptane (1.9 mol/l) are added by dropping to this suspension at room temperature. A reaction time of 40 minutes is sufficient for the formation of the boron adduct. Subsequently, 1.76 kg of ethylene oxide is put into the pressurized autoclave, and the pressurized autoclave is heated under stirring to a temperature of 80° C. while the internal pressure in the autoclave settles at 8 bar. The mixture of melamine and methoxymethyl benzoguanamine is completely dissolved after 30 minutes, and after 15 hours at 80° C. a homogeneous, weakly cream-colored solution forms that is reduced to 6 l by distilling off most of the heptane and the dimethyl formamide in an 8 mm Hg vacuum, and spray dried.

[0140] The yield of triazine derivative mixture is 88% of the quantity of ethylene oxide used. An IR analysis reveals that 28 mole percent of the hydroxyethyl groups bonded to the triazine ring are hydroxyethyl amino groups, 59 mole percent are bis(hydroxyethyl) imino groups.

3.2 Producing the Polymer from Triazine Derivatives

[0141] A 10 l stirred tank reactor with inert gas input, vertical condenser and bottom outlet is charged with a mixture of 3.23 kg of the triazine derivative mixture according to 3.1, 2.07 kg of dimethyl sebazate, and 0.45 kg of polypropylene oxide (molar weight 450) and heated for 4.5 hours to 175° C. under stirring and inert gas flushing. Subsequently the internal pressure is continuously reduced to 0.05 torr, and the melt is stirred for 6 hours at 215° C./0.05 torr. The melt of the oligomeric polyester is put on a cooling conveyer and broken.

[0142] The resulting oligomeric polyester with triazine sequences has a number average molar weight (GPC) of 3800.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3.3 Formulation of the Oligomeric Polyester with Triazine Sequences to a Molded Material and Processing into a Hardboard

[0143] A mixture of 3.4 kg of bleached sulfite cellulose, 1.1 kg of chalk, 100 g of magnesium stearate, 50 g of ammonium peroxodisulfate and 150 g of maleic acid is impregnated with 10 l of a 35% aqueous solution of the oligomeric polyester acc. to 3.2 in a heatable kneader, homogenized, dried at 80° C. removed and granulated. The molded mass particles are processed in a heatable press at a tool temperature of 175° C. and a molding pressure of 250 bar into 100×100 mm plates, 4 mm thick.

[0144] Milled test bars have the following properties:

- [0145] Tensile strength: 26 MPa
- [0146] Bending strength 72 MPa
- [0147] Modulus of elasticity in tension: 6800 MPa
- [0148] Impact strength: 17.0 kJ/m²
- [0149] Notched impact strength: 5.8 kJ/m²

EXAMPLE 4

4.1 Producing the Triazine Derivative Mixture

[0150] After purging with inert gas, 12 l of dimethyl sulfoxide dried using a molecular sieve are filled into a 20 l pressurized autoclave equipped with a stirrer, vertical condenser, and bottom discharge valve. 1.26 kg of melamine is added and partially dissolved under intense stirring. 300 ml of the catalyst solution containing n-butyl lithium in cyclohexane (1.6 mol/l) are added by dropping to this suspension at room temperature. A reaction time of 20 minutes is sufficient for the formation of the lithium-melamine adduct. Subsequently, 3.48 kg of propylene oxide is put into the pressurized autoclave, and the pressurized autoclave is heated under stirring to a temperature of 85° C. while the internal pressure in the autoclave settles at 1.2 bar. The melamine is completely dissolved after 20 minutes, and after 10 hours at 85° C. a homogeneous, weakly cream-colored solution forms that is reduced to 6.5 l by distilling off most of the cyclohexane and dimethyl sulfoxide in a 12 mm Hg vacuum, and spray dried.

[0151] The yield of triazine derivative mixture is 88% of the quantity of propylene oxide used. An IR analysis reveals that 23 mole percent of the hydroxypropyl groups bonded to the triazine ring are hydroxypropyl amino groups, 77 mole percent are bis(hydroxypropyl) imino groups.

4.2 Producing the Polymer from Triazine Derivatives

[0152] The mixture of triazine derivatives acc. to 4.1 is filled at 4.74 kg/h into a Werner & Pfleiderer ZSK 30 twin-screw extruder with vacuum degassing and static mixer, L/D ratio=42, temperature profile 50/90/130/170/210/210/210/210/160/110° C. Ethyleneglycol diglycidyl ether (d=1.12, Kp₂=119° C.) is added at 1.38 kg/h to zone 3 of the extruder, and the reaction mixture is output after vacuum degassing (dwell time is output after vacuum degassing (dwell time in the extruder and the static mixer: 12 minutes).

[0153] The resulting oligomeric polyhydroxyester with chain sequences of triazine derivatives has a number average molar weight (GPC) of 5600.

4.3 Producing a Laminate

[0154] A decorative paper (basis weight 80 g/m²) and a kraft paper core (basis weight 180 g/m²) are impregnated at 45° C. with a 40% aqueous solution of the oligomeric polyhydroxy ether acc. to 4.3, containing 1.5 percent by weight (i.e. polyhydroxy ether weight) of pyromellitic acid as a hardener.

[0155] After drying at 140° C. in a forced air oven to a moisture content of 5.8%, the decorative paper has a resin portion of 56 percent by weight and the kraft paper has a resin portion of 44 percent by weight. Subsequently, one layer of the impregnated decorative paper is compressed with three layers of core paper in a Collin laboratory press for 120 seconds at a pressure of 90 bar at 165° C.

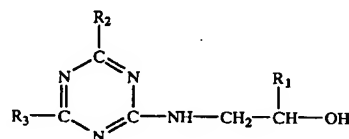
[0156] The postforming properties of the resulting laminate were tested for elasticity. No cracks occurred in the laminate when the laminate was bent around a 3 mm metal dome heated up to 160° C.

We claim:

1. Polymers made from triazine derivatives for intermediates and molded materials with improved toughness, high flame resistance and strength, characterized in that said polymers from triazine derivatives are polymers based on

A) 60 to 95 percent by weight of triazine derivative mixtures consisting of

A1) 20 to 70 percent by weight of triazine derivatives with hydroxyalkyl amino groups of the formula



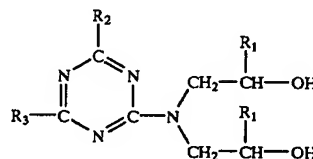
R₁=H or C₁-C₄ alkyl

R₂=—H; —OH; C₁-C₄ alkyl, —C₆H₅; —NH₂; —NH—CH₂—CHR₁—OH; —NH—CH₂—OR₁, or —N(—CH₂—OR₁)₂,

R₃=—H; —OH; C₁-C₄ alkyl, —C₆H₅; —NH₂; —NH—CH₂—CHR₁—OH; —NH—CH₂—OR₁, or —N(—CH₂—OR₁)₂,

wherein the number of hydroxyalkyl amino groups is 1 to 3, and

A2) 80 to 30 percent by weight of triazine derivatives with bis(hydroxyalkyl) imino groups of the formula



THIS PAGE BLANK (USPTO)

$R_1 = \text{H or } C_1\text{-}C_4 \text{ alkyl}$

$R_2 = \text{—H; —OH; } C_1\text{-}C_4 \text{ alkyl, —C}_6\text{H}_5\text{; —NH}_2\text{; —NH—CH}_2\text{—CHR}_1\text{—OH, —N[CH}_2\text{—CHR}_1\text{—OH]}_2\text{, —NH—CH}_2\text{—OR}_1\text{, or —N(—CH}_2\text{—OR}_1\text{)}_2\text{,}$

$R_3 = \text{—H; —OH; } C_1\text{-}C_4 \text{ alkyl, —C}_6\text{H}_5\text{; —NH}_2\text{; —NH—CH}_2\text{—CHR}_1\text{—OH, —N[CH}_2\text{—CHR}_1\text{—OH]}_2\text{, —NH—CH}_2\text{—OR}_1\text{, or —N(—CH}_2\text{—OR}_1\text{)}_2\text{,}$

wherein the number of hydroxyalkyl groups is 2 to 6,

B) 5 to 40 percent by weight of polyfunctional compounds consisting of

B1) isocyanates of the formula $R(N=C=O)_x$, where $R = C_4\text{-}C_{18}$ alkyl, $C_5\text{-}C_8$ cycloalkyl and/or $C_6\text{-}C_{15}$ aryl and $x = 2; 3; 4$, and/or oligomeric polyesters or polyesters with isocyanate end groups and a molar weight in the range from 200 to 5000, or

B2) aliphatic $C_2\text{-}C_{36}$ dicarboxylic acids, dicarboxylic esters or dicarboxylic acid chlorides, aliphatic $C_4\text{-}C_6$ dicarboxylic acid anhydrides and/or aromatic polybasic $C_8\text{-}C_{23}$ carboxylic acids, carboxylic esters, carboxylic acid chlorides or carboxylic acid anhydrides, or

B3) aliphatic $C_8\text{-}C_{25}$ or aromatic $C_{12}\text{-}C_{28}$ di- and/or triglycidyl compounds, and, optionally, of

C) 1 to 20 percent by weight of other functional compounds consisting of

C1) $C_2\text{-}C_{18}$ aliphatic, $C_5\text{-}C_8$ cycloaliphatic and/or $C_6\text{-}C_{15}$ aromatic dihydroxy compounds, and/or

C2) polyalkylene glycols with a molar weight in the range from 200 to 8000, and/or

C3) $C_1\text{-}C_8$ aliphatic aldehydes.

2. Polymers from triazine derivatives according to claim 1, characterized in that these polymers are prepolymers with number average molar weights in the range from 200 to 8000.

3. Polymers from triazine derivatives according to claim 1, characterized in that these polymers are cross-linked thermosetting polymers.

4. Polymers from triazine derivatives according to claim 1, characterized in that these polymers are thermoplastic polymers with number average molar weights in the range from 8×10^3 to 10^7 .

5. Polymers from triazine derivatives according to claim 1, characterized in that the triazine derivative mixtures A) consist of

A1) triazine replaced by hydroxyalkyl amino groups at a triazine/hydroxyalkyl amino group molar ratio from 1:1 to 1:2.5, and

A2) triazine replaced by bis(hydroxyalkyl) imino groups and hydroxyalkyl amino groups at a triazine/hydroxyalkyl group molar ratio from 1:2.5 to 1:5.5.

6. Polymers from triazine derivatives according to claim 1, characterized in that the diisocyanates B1) as polyfunctional compounds B) are tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, toluylene diisocyanate and/or diphenylmethane diisocyanate.

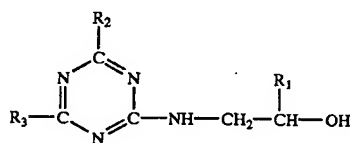
7. Polymers from triazine derivatives according to claim 1, characterized in that the dicarboxylic acid anhydrides B2) as bifunctional compounds B) are succinic acid anhydride,

maleic acid anhydride, glutaric acid anhydride, phthalic acid anhydride and/or norbornene dicarboxylic acid anhydride.

8. A method for producing polymers from triazine derivatives for intermediates and molded materials with improved toughness, high flame resistance and strength, characterized in that, in a melt process, mixtures are filled into continuous kneaders that are made of

A) 60 to 95 percent by weight of triazine derivative mixtures consisting of

A1) 20 to 70 percent by weight of triazine derivatives with hydroxyalkyl amino groups of the formula



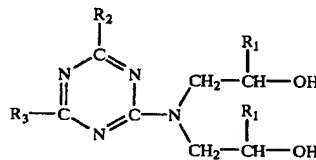
$R_1 = \text{H or } C_1\text{-}C_4 \text{ alkyl}$

$R_2 = \text{—H; —OH; } C_1\text{-}C_4 \text{ alkyl, —C}_6\text{H}_5\text{; —NH}_2\text{; —NH—CH}_2\text{—CHR}_1\text{—OH; —NH—CH}_2\text{—OR}_1\text{, or —N(—CH}_2\text{—OR}_1\text{)}_2\text{,}$

$R_3 = \text{—H; —OH; } C_1\text{-}C_4 \text{ alkyl, —C}_6\text{H}_5\text{; —NH}_2\text{; —NH—CH}_2\text{—CHR}_1\text{—OH; —NH—CH}_2\text{—OR}_1\text{, or —N(—CH}_2\text{—OR}_1\text{)}_2\text{,}$

wherein the number of hydroxyalkyl amino groups is 1 to 3, and

A2) 80 to 30 percent by weight of triazine derivatives with bis(hydroxyalkyl) imino groups of the formula



$R_1 = \text{H or } C_1\text{-}C_4 \text{ alkyl}$

$R_2 = \text{—H; —OH; } C_1\text{-}C_4 \text{ alkyl, —C}_6\text{H}_5\text{; —NH}_2\text{; —NH—CH}_2\text{—CHR}_1\text{—OH, —N[CH}_2\text{—CHR}_1\text{—OH]}_2\text{, —NH—CH}_2\text{—OR}_1\text{, or —N(—CH}_2\text{—OR}_1\text{)}_2\text{,}$

$R_3 = \text{—H; —OH; } C_1\text{-}C_4 \text{ alkyl, —C}_6\text{H}_5\text{; —NH}_2\text{; —NH—CH}_2\text{—CHR}_1\text{—OH, —N[CH}_2\text{—CHR}_1\text{—OH]}_2\text{, —NH—CH}_2\text{—OR}_1\text{, or —N(—CH}_2\text{—OR}_1\text{)}_2\text{,}$

wherein the number of hydroxyalkyl groups is 2 to 6,

B) 5 to 40 percent by weight of polyfunctional compounds consisting of

B1) isocyanates of the formula $R(N=C=O)_x$, where $R = C_4\text{-}C_{18}$ alkyl, $C_5\text{-}C_8$ cycloalkyl and/or $C_6\text{-}C_{15}$ aryl and $x = 2; 3; 4$, and/or oligomeric polyesters or polyesters with isocyanate end groups and a molar weight in the range from 200 to 5000, or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

B2) aliphatic C_2 - C_{36} dicarboxylic acids, dicarboxylic esters or dicarboxylic acid chlorides, aliphatic C_4 - C_6 dicarboxylic acid anhydrides and/or aromatic polybasic C_8 - C_{23} carboxylic acids, carboxylic esters, carboxylic acid chlorides or carboxylic acid anhydrides, or

B3) aliphatic C_8 - C_{25} or aromatic C_{12} - C_{28} di- and/or triglycidyl compounds, and, optionally, of

C) 1 to 20 percent by weight of other functional compounds consisting of

C1) C_2 - C_{18} aliphatic, C_5 - C_8 cycloaliphatic and/or C_6 - C_{15} aromatic dihydroxy compounds, and/or

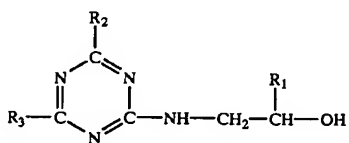
C2) polyalkylene glycols with a molar weight in the range from 200 to 8000, and/or

C3) C_1 - C_8 aliphatic aldehydes, dissolved by heat at temperatures of 160 to 280° C., reacted for a dwell time of 5 to 20 minutes, vacuum degassed, removed and granulated, or, removed by a mold while optionally adding acidic catalysts and molded into a profile, pipe, or plate, wherein the bifunctional compounds B) and the other functional compounds C) are premixed with the A) mixtures before filling the mixture into the continuous kneader, or, alternatively, wherein the bifunctional compounds B) and the other functional compounds C) are filled into the continuous kneader after the mixtures A) are dissolved by heat into melt A).

9. A method for producing polymers from triazine derivatives for intermediates and molded materials with improved toughness and high flame resistance and strength, characterized in that dispersions in C_5 - C_{12} hydrocarbons and/or C_5 - C_{12} ketones or solutions in dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide and/or dimethyl acetamide with a solids content of 5 to 70 percent by weight consisting of

A) 60 to 95 percent by weight of triazine derivative mixtures consisting of

A1) 20 to 70 percent by weight of triazine derivatives with hydroxyalkyl amino groups of the formula



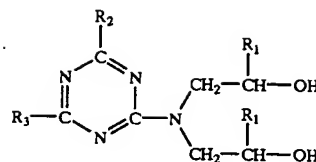
R_1 =H or C_1 - C_4 alkyl

R_2 =—H; —OH; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

R_3 =—H; —OH; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

wherein the number of hydroxyalkyl amino groups is 1 to 3, and

A2) 80 to 30 percent by weight of triazine derivatives with bis(hydroxyalkyl) imino groups of the formula



R_1 =H or C_1 - C_4 alkyl

R_2 =—H; —OH; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$, $-N[CH_2-CHR_1-OH]_2$, $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

R_3 =—H; —OH; C_1 - C_4 alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$, $-N[CH_2-CHR_1-OH]_2$, $-NH-CH_2-OR_1$, or $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

wherein the number of hydroxyalkyl groups is 2 to 6,

B) 5 to 40 percent by weight of polyfunctional compounds consisting of

B1) isocyanates of the formula $R(N=C=O)_x$, where R = C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl and/or C_6 - C_{15} aryl and x =2; 3; 4, and/or oligomeric polyesters or polyesters with isocyanate end groups and a molar weight in the range from 200 to 5000, or

B2) aliphatic C_2 - C_{36} dicarboxylic acids, dicarboxylic esters or dicarboxylic acid chlorides, aliphatic C_4 - C_6 dicarboxylic acid anhydrides and/or aromatic polybasic C_8 - C_{23} carboxylic acids, carboxylic esters, carboxylic acid chlorides or carboxylic acid anhydrides, or

B3) aliphatic C_8 - C_{25} or aromatic C_{12} - C_{28} di- and/or triglycidyl compounds, and, optionally, of

C) 1 to 20 percent by weight of other functional compounds consisting of

C1) C_2 - C_{18} aliphatic, C_5 - C_8 cycloaliphatic and/or C_6 - C_{15} aromatic dihydroxy compounds, and/or

C2) polyalkylene glycols with a molar weight in the range from 200 to 8000, and/or

C3) C_1 - C_8 aliphatic aldehydes. are homogenized and reacted in stirred tanks with bottom outlets, optional azeotrope separators and condensers at temperatures of 50 to 150° C., pressures of 1 to 15 bar and dwell times of 40 minutes to 12 hours, and, after an optional reduction by distillation, the polymeric reaction products are removed and dried by spray drying or after filtering; the reaction may optionally be continued in a second reaction step after dissolving the products by heat in a continuous kneader at temperatures in the range from 180 to 280° C., then the reaction products are degassed, removed and granulated and, depending on the reaction temperature and the reactivity of the reactants, the bifunctional compounds B) and the other functional compounds C) are added to the mixtures A) in the stirred tank reactor either at once, in portions, or continuously.

10. Use of the polymers from triazine derivatives according to one or several of claims 1 through 7 for producing uncured or cross-linked compression molded or injection

THIS PAGE BLANK (USPTO)

molded products for uses in electrical engineering and electronics, for producing films and fibers, pipes, plates and hollow bodies, microcapsules containing solids or liquids for photosensitive and pressure-sensitive photographic and copying papers as well as for pharmaceutical and agricultural uses; foams for heat and sound insulation in buildings and vehicles, coating, especially baking finishes in the

vehicle and appliances industries and for scratchproof wood finishes, laminates for uses in construction and in the furniture industry, and impregnated flat-shaped carrier materials, especially impregnated flat-shaped carrier materials in the textile and paper industries.

* * * * *

THIS PAGE BLANK (USPTO)